HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	多孔質流路セパレータによる固体高分子形燃料電池の高出力密度化に関する研究
Author(s)	小境, 正也
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第12901号
Issue Date	2017-09-25
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k12901
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/77183
Type	doctoral thesis
File Information	Masaya_Kozakai.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学位論文

多孔質流路セパレータによる固体高分子形燃料電池の高出力密度化に関する研究

Study on Porous Flow Field for High Power Density Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells

北海道大学大学院　工学研究院
エネルギー・環境システム専攻

小境　正也

目次

第 1 章　序論　1

1.1　研究背景　1

1.1.1　地球環境と水素エネルギー　1

1.1.2　燃料電池の概要　4

1.2　研究の目的　10

1.3　本論文の構成と概要　11

本章の参考文献　12

第 2 章　PEM FC セパレータの課題と既存研究　14

2.1　セパレータの機能　14

2.1.1　セパレータ材料および耐食処理　14

2.2　セパレータの流路構造　16

2.2.1　セパレータの流路の多孔質化　17

2.2.2　実用化された代表的なセパレータ流路　20

2.3　燃料電池の冷却　22

2.3.1　水の蒸発潜熱を利用した冷却　22

2.4　研究方法　25

本章の参考文献　26

第 3 章　多孔質流路セパレータによる燃料電池の高電流密度化　29

3.1　実験装置及び方法　29

3.1.1　実験装置　29

3.1.2　物性測定　33

3.2　結果と考察　42

3.2.1　電池の基本特性評価　42

3.2.2　電池性能計測結果　46

3.2.3 電気化学インピーダンス法による内部抵抗評価 55
3.3 本章の結論 62
本章の参考文献 63

第 4 章 流路への水直接注入による冷却機能高効率化 65
4.1 カソード側流路内における冷却 65
4.1.1 スタック構成と除熱 65
4.1.2 冷却方法別のスタック構成の概要 66
4.1.3 蒸発潜熱冷却を利用するセパレータ概要 71
4.1.4 多孔質体を選定するための課題 72
4.2 温度と必要蒸発量の試算 75
4.2.1 蒸発量の計算方法 75
4.2.2 吸上げ高さ 78
4.2.3 溝形状 80
4.3 実験方法 82
4.3.1 可視化セル 82
4.3.2 模擬 MEA 加熱試験装置 83
4.3.3 実 MEA 発電試験装置 83
4.4 結果と考察 89
4.4.1 可視化実験 89
4.4.2 模擬 MEA による温度分布 90
4.4.3 実 MEA による発電評価 92
4.5 結論 99
本章の参考文献 100

第 5 章 結論 101
5.1 結論 101
5.1.1 多孔質流路セパレータによる燃料電池の高電流密度化 101
5.1.2 流路への水直接注入による冷却機能高効率化 102
5.2 今後の課題 103

図目次

1.1 Average atmospheric temperature 2
1.2 CO_2 concentration in atmosphere 2
1.3 Change in electricity source (general electric utility) 3
1.4 Schematic diagram of a PEM fuel cell 7
1.5 Available energy of PEM FC 7

2.1 Fuel cell stack cost at 500,000 systems per year 15
2.2 Bipolar plate cross section 16
2.3 Typical flow field patterns of PEM fuel cell 17
2.4 Schematic comparison between conventional channel type and porous type flow fields 18
2.5 V flow structure in HONDA FCX Clarity 21
2.6 3D fine mesh structure in TOYOTA MIRAI 21
2.7 Comparison of cooling cell arrangement 23

3.1 Schematic image of experimental setup 30
3.2 Fuel cell overview 31
3.3 Detail of single fuel cell components 31
3.4 Flow field configurations 32
3.5 Water distribution visualization cell 34
3.6 Contact angle measurement 35
3.7 Schematic diagram of electrical conductivity measurement 36
3.8 Schematic diagram of gas permeability measurement 37
3.9 Combination of wettability of porous flow field 39
3.10 Contact angle 42
3.11 Bulk resistances of porous media 43

3.12 Surface images of porous media 44
3.13 Pore size distributions of porous media 45
3.14 Water distributions in porous media at visualization cell 47
3.15 Polarization characteristics of wettability treated porous flow field 48
3.16 Reactant gas utilization characteristics of wettability treated porous flow field 49
3.17 Pore size distribution of porous media from mercury intrusion method. . . . 51
3.18 Morphologies of porous media. 52
3.19 Air permeability of porous media 52
3.20 Polarization characteristics 53
3.21 Cell potential characteristics with different oxygen stoichiometric ratio at 100%RH 54
3.22 Pressure drop at cathode flow field at 100%RH 55
3.23 Nyquist plots with different current density at 100%RH 56
3.24 EIS equivalent circuit 57
3.25 Nyquist plot fitting 57
3.26 Resistances at 100%RH 58
3.27 Diffusion resistance from EIS at the current density of 1.5 A/cm^2 at 100%RH 59
3.28 Polarization characteristics at 60%RH 60
3.29 Resistances at 60%RH 61

4.1 Cooling method in PEM fuel cells 67
4.2 Sensible and latent heat combination cooling system configuration 68
4.3 Estimation of cooling water amount 70
4.4 Estimation of water balance in fuel cell 71
4.5 Effect of relative humidity for evaporative cooling 71
4.6 Bipolar plate configuration for evaporative latent heat cooling 73
4.7 Bipolar plate configuration for evaporative latent heat cooling 74
4.8 Porous flow field with channel for cathode side 77
4.9 Latent heat by evaporation 78
4.10 Water amount by capillary force 79
4.11 Dependence of air humidity and cell temperature for evaporation 81
4.12 Water visualization cell 82
4.13 MEA simulated heater cell 84
4.14 Evaporative cooling test cell and bipolar plates 85

4.15 Evaporative cooling test cell 86
4.16 Porous flow field for evaporative cooling 87
4.17 Water injection pattern 88
4.18 Injected water distribution 89
4.19 Amount of water in porous media 91
4.20 Temperature distribution by simulated heater 92
4.21 Heat transfer characteristics 93
4.22 Polarization characteristics 94
4.23 Cell temperature and amount of water 94
4.24 Cell performance during combination cooling 96
4.25 Characteristics of cooling ability and cell performance during combination cooling 97
4.26 Temperature distribution 98

表目次

1.1 Type of fuel cells 6
1.2 Measures for high power density PEM fuel cell 9

3.1 Property of flow field 32
3.2 Surface wettability treatment of porous media 38
3.3 Experimental conditions 41

第 1 章　序論

1.1　研究背景

1.1.1　地球環境と水素エネルギー

人類の活動が多様化する中，温暖化や気候変動といった地球規模の環境変化が大きな問題となっている．気候変動に関する政府間パネル (Intergovernmental Panel on Climate Change: IPCC) の第 5 次報告 [1] によると，世界の平均地上気温は Fig. 1.1 に示すように 1880 年〜2012 年の間に 0.85°C 上昇している．この温暖化の原因としては，人類の活動により排出された温室効果ガスの可能性が極めて高いとされている．Fig. 1.2 は 1750 年以降の大気中の二酸化炭素濃度 [1] であり，年度が進むにつれ二酸化炭素濃度が高くなっている．この増加は地球におけるエネルギー収支の不均衡に大きく寄与しているとされ，二酸化炭素の累積排出量と世界平均地上気温の上昇はほぼ比例関係にあることが報告されている．また，環境省などの観測によると，平成 27 年 12 月に大気中の二酸化炭素平均濃度が初めて 400 ppm を超えたことが報告されている [2]．このまま二酸化炭素濃度が上昇し，地球温暖化が進むと，さらなる異常気象による災害増加や生態系の変化による食糧不足，伝染病の拡大など人類の生活をはじめとした地球規模の影響が懸念されている．このため，国際的な枠組みの下，世界各国が温室効果ガスの排出削減に向けた対策を進めている．

日本国内に目を向けると，Fig. 1.3 の日本国内発電電力割合 [3] に示すように 2011 年の東日本大震災を境にエネルギー供給体制が大きく様変わりした．2010 年までは原子力発電が安定的な電力を供給するベース電源を担っていたため，石油，石炭，天然ガスといった化石燃料を用いた電力供給が全体の 59.3% であった．しかしながら震災以降国内のすべての原子力発電所が停止し，新規制基準の審査の下で再稼働の準備を進めているため，2014 年には化石燃料によるエネルギー供給割合が 87.8% まで増加した．ただし，二酸化炭素排出量に関しては，2010 年以降増加傾向であったが，2014 年には電力需要の減少や省エネ機器の増加などにより前年度から 3.7% 減少（エネルギー起源二酸化炭素）している．2015 年 12 月には温暖化対策の国際的な枠組みであるパリ協定が発効し，日本は 2030 年度に温室効果ガス排出量を 2013 年度比で 26% 削減する温暖化対策目標を掲げた [4]．日本における 2015 年度の二酸化炭素排出量 [5] は 1223 Mton であり，温室効

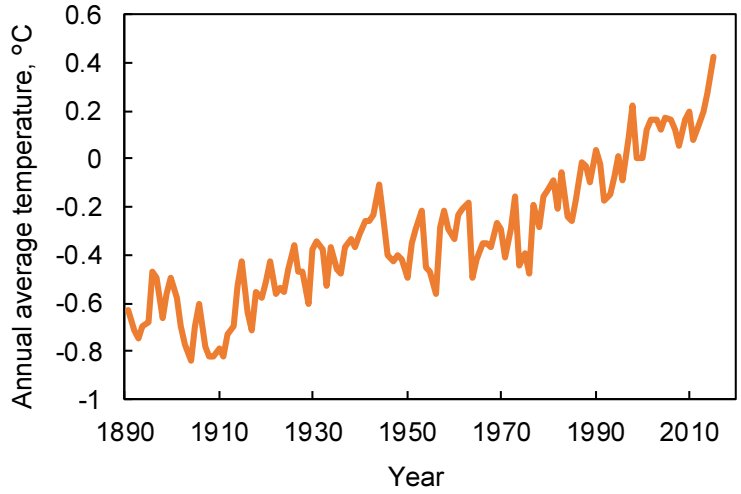


Fig. 1.1 Average atmospheric temperature [1]

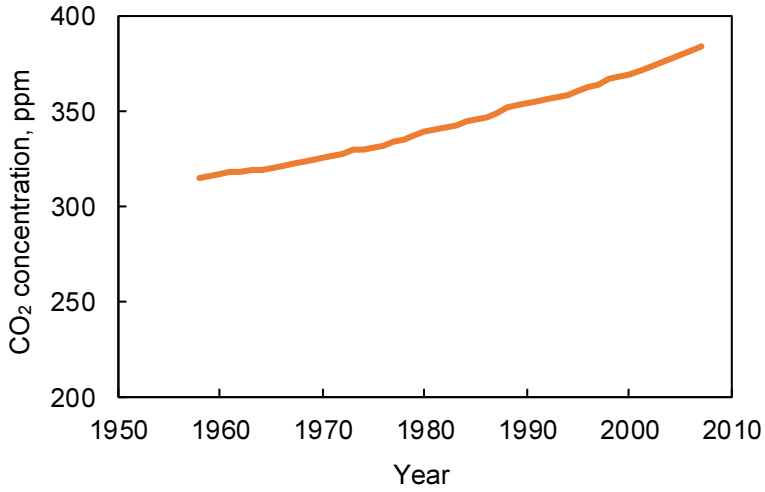


Fig. 1.2 CO_2 concentration in atmosphere [1]

果ガス排出量の 92.6% を占める．このうち，エネルギー起源の二酸化炭素排出量は 1148 Mton であり，二酸化炭素排出量の 86.9% を占めることから，エネルギー起源の二酸化炭素排出量削減が課題となっている．この課題を解決するには，化石燃料からの脱却が必要であり，水素エネルギーや再生可能エネルギーの割合を増加させていかなければならない．また，日本のエネルギー自給率は約 6% であり，大部分を海外からの輸入に頼っているため，エネルギーセキュリティの面からも国内で自給できる再生可能エネルギーの役割は大きくなると考えられる．

発電時に二酸化炭素を排出しない再生可能エネルギー源として，風力発電や太陽光発電，バイオマス発電が挙げられる．再生可能エネルギーの導入は，気候変動の緩和だけで

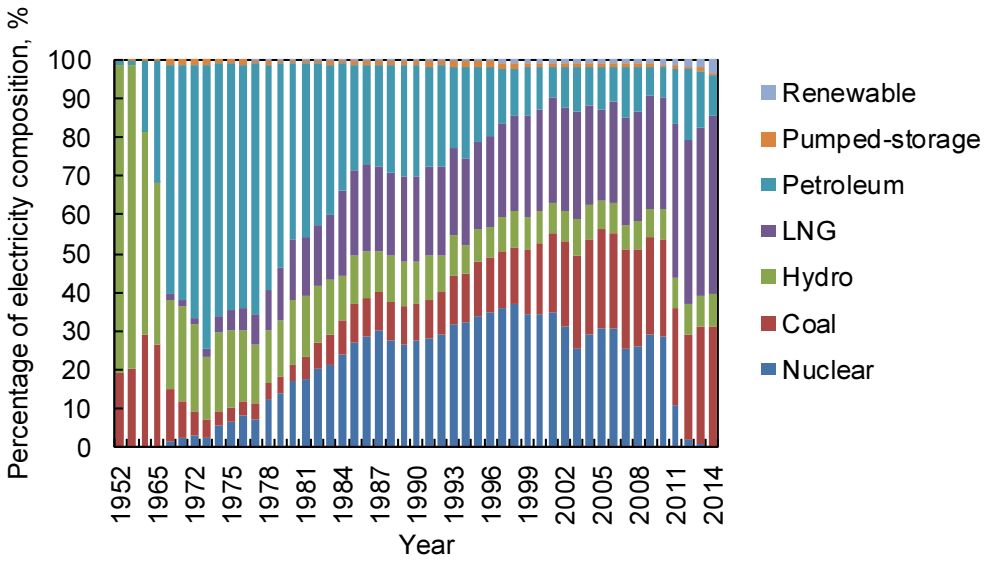


Fig. 1.3 Change in electricity source (general electric utility) [3]

なく，新技術開発に関連した産業の伸長による経済の発展にも有益であるとの報告もあり [6]，エネルギー及び経済の国内循環が期待できる．日本における再生可能エネルギーは，固定価格買取制度 [7] により，近年導入量が増加している．世界的にもエネルギー需要が増加していることから，世界における再生可能エネルギーの普及率は 2050 年に 50% に達すると予測されている [8].

しかしながら，これらのエネルギー源は設置された場所の日照，風力といった気象条件に依存する変動電源であり，常時安定した電力供給や出力制御に課題があることから，平準化可能なエネルギー貯蔵システム開発の必要性が高まってきている．変動電力を中心としたエネルギー供給には，電力を他のエネルギー形態に変換しておき，必要な状況で電力に変換して利用することが有効である．エネルギー貯蔵方法としては，位置エネルギーを貯蔵するする揚水発電，電気化学エネルギーで貯蔵する Li イオン電池やフロー電池といった二次電池，圧力エネルギーを貯蔵する圧縮空気貯蔵，運動エネルギーを貯蔵するフライホイール等様々な方法が研究されている．中でも水素をエネルギーキャリアとして化学エネルギーで貯蔵することが有効である．再生可能エネルギーで水の電気分解を行い，水素を製造し，電力が必要な場合には燃料電池で電力に変換することで，二酸化炭素の排出量を削減できる．2014 年に策定されたエネルギー基本計画 [9] では，海外資源に依存しない多層化，多様化した柔軟なエネルギー需要構造を構築することが目的となっており，水素は二次エネルギーの中心的役割を担うことが期待されている．水素を利用したエネルギー社会は水素社会と呼ばれ，持続可能なエネルギー社会を実現するための代名詞となっている．

水素を利用するメリットは，

- エネルギー供給源の多様化
- エネルギーセキュリティの改善
- 低炭素化による環境負荷低減
- 質量あたり高熱量

などが挙げられる．

水素社会の実現には，

1. 水素の製造
2. 輸送および貯蔵
3. 利用

がバランスよくつながらなくてはならない．水素の製造に関しては，石油精製や製鉄時の副生，化石燃料の水蒸気改質，水の電気分解，光触媒など多様な方法が検討されている [10, 11]．輸送及び貯蔵に関しては，気体の水素は常温では密度が低いため，高圧ガス化や液化されて利用されることが多いが，水素吸蔵合金への貯蔵やメチルシクロヘキサンなどの有機ハイドライドに変換して貯蔵，輸送する研究が進められている [12–14]．水素の利用に関しては燃料電池が代表的であるが，ガスタービンでの直接燃焼 [15] や水素エンジン [16] などの研究もなされている．

1.1.2 燃料電池の概要

燃料電池の歴史

燃料電池は 1801 年に Sir Humphry Davy によって原理が考案された．1838 年に Christian Friedrich Schoenbein が行った希硫酸中で水素と酸素の反応実験を基に，1839 年に Sir William Robert Grove が燃料電池による発電に成功した [17]．その後，W. F. Ostwald らによって，燃料電池作動の理論的理解が進められ，1950 年代終わりに T. Bacon により 5 kW のアルカリ形燃料電池の実証がなされた．一方，General Electric 社では，固体高分子形燃料電池 (Polymer electrolyte membrane fuel cell: PEM FC) の開発が進められ，Gemini 宇宙船に搭載されるなど宇宙開発で実証がされた [18]．この時使用された電解質膜はプロトン導電率が低いこと [19]，電解質膜の水管理の難しさが課題となっていた．その後，Du Pont 社により化学的安定性を備えたフッ素樹脂系イオン交換膜が開発されたことにより，様々なアプリケーションに対して PEM FC の適用が検討されている．

日本では，1981 年のムーンライト計画から政府機関主導による燃料電池の開発が始まり，現在は新エネルギー・産業技術総合開発機構 (New Energy and Industrial Technology Development Organization: NEDO) が主導して定置用や移動体用，産業用燃料電池，水素

供給システムの開発が進められている [10]．定置用では家庭用燃料電池コージェネレーションシステムとして 2008 年までの大規模実証試験を経て，2009 年からは「エネファーム」という統一名称で販売を開始した．販売台数は年々増加し，2016 年 9 月末時点で約 18 万台以上が販売されている [20]．一方，自動車用燃料電池では 2000 年から米国のプロジェクトである California Fuel Cell Partnership において燃料電池自動車 (FCV) の公道テストが行われた．さらに，本田技研が 2008 年から燃料電池自動車のリース販売を開始したのを筆頭に，トヨタ自動車，日産自動車などの国内自動車メーカー，ダイムラー，GM といった海外メーカーが開発を進め，2014 年 12 月にトヨタ自動車が量産タイプの燃料電池自動車「MIRAI」を市場投入した [21]．この他にも車両向けとしては，フォークリフトやバス [17, 22, 23] などへの搭載も進められ，また，鉄道向けにも走行試験による評価 [24] も行われている．米国ではエネルギー省 (Department of Energy: DOE) が主導し，水素ステーション，FCV やバックアップ電源などの様々な燃料電池アプリケーションの短期，中期，長期的普及目標を掲げ開発を進めている [25].

燃料電池の種類

燃料電池は燃料の化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換できるため，熱エネルギー変換を介した発電機器に比べて高い発電効率が期待できる．また，燃料や酸化剤を外部から供給する構造のため，発電部とエネルギー貯蔵部を分離することが可能である．

燃料電池は Table 1.1 に示すように，使用する電解質や燃料によって複数のタイプに分類される．本研究で対象とする PEM FC は，80°C 前後の比較的低温で作動すること，短時間での起動および停止が可能であること，使用する材料の温度条件が低く小型化がし易いこと，出力密度が高いことなどから，定置用分散電源や移動体用電源としての研究開発が精力的に進められている．

PEM FC の構成および作動原理

Fig. 1.4 に PEM FC のセル構造を表す単セルの模式図を示す．PEM FC セルの主な構成要素は膜電極接合体（Membrane electrode assembly: MEA），ガス拡散層（Gas diffusion layer: GDL），セパレータ（Bipolar plate）であり，MEA を中心にしてその両側面に GDL が配置され，さらにその外側にガス流路を備えたセパレータが配置される．PEM FC の発電は，アノード（負極），固体高分子電解質膜，カソード（正極）から構成される MEA において行われる．アノードでは，燃料である水素が電極内の触媒作用によりプロトンと電子に分離する反応が生じる．カソードでは，酸化剤である空気中の酸素とアノードから電解質膜を介して移動してきたプロトン，およびアノードから外部回路を経由してきた電子

Table 1.1 Type of fuel cells

	Alkaline fuel cells (AFC)	Polymer Electrolyte membrane fuel cells (PEMFC)	Phosphoric acid fuel cells (PAFC)	Molten carbonate fuel cells (MCFC)	Solid oxide fuel cells (SOFC)
Electrolyte	Caustic potash solution	Proton-conducting membrane	Concentrated phosphoric acid	Molten carbonate	Ceramic
Fuel	Hydrogen	Hydrogen	Hydrogen	Natural gas, coal	Natural gas
Temperature Range	< 100°C	< 100°C	~ 200°C	~ 650°C	600-1,000°C
Efficency	30〜40%	30-40%	35-45%	45-60%	45-65%
Application	Outer space	Vehicles, small generators, domestic supply, block-type heat, power stations	Block type heat, power stations	Power plants, combined heat and power	Power plants, combined heat and power

とがやはり電極内触媒作用により結合して水となる反応が生じる．これらの電極には一般に，粉末のカーボン材からなる多孔質構造が用いられることが多く，その表面には，反応速度の向上のために Pt 等の触媒が担持されている．電極に挟まれて設置された電解質膜は，アノードで発生したプロトンをカソードに移動させる働きをもち，その材料にはプロトン導電性を有するフッ素系あるいは炭化水素系の固体高分子膜が用いられる．GDL は MEA とセパレータの間に設置され，セパレータ上に設けられたガス流路から，燃料ガス，あるいは酸化剤ガスを電極へ均一になるように供給する役割と，MEA とセパレータとの間での電荷移動を容易にするための導電体としての役割を担っている．そのため GDL には導電性で多孔構造となる材料が要求され，一般的に炭素繊維からなるカーボンペーパーやカーボンクロスが用いられる．セパレータは燃料ガス，酸化剤ガス，冷却水の供給および排出機能，電極部で発生した電荷を隣接するセルへ伝導する導電体としての機能，熱を隣接する冷却セルへ移動させる熱伝導体及びそれぞれの流体を各セルに分離供給する役割をもつ重要なセル構成部材である．一般的には，反応ガスが流動する溝が加工されたチャンネルセパレータが広く用いられている．

PEM FC の発電における化学反応式を下記に示す．

アノード：$2\,H_2 \longrightarrow 4\,H^+ + 4\,e^-$

カソード：$4\,H^+ + 4\,e^- + O_2 \longrightarrow 2\,H_2O$

全反応：$2\,H_2 + O_2 \longrightarrow 2\,H_2O$

この反応は全体としてみると水素の燃焼反応である．ただし通常の燃焼反応では，系のエンタルピー変化 ΔH がすべて熱に変換されるが，燃料電池においては，Fig. 1.5 に示すように ΔH の一部が電気エネルギーに変換され，残りのエネルギーが熱に変換される．熱力学によると，電気エネルギーとして取り出し可能な最大のエネルギー量は，系の Gibbs 自由エネルギー変化分 ΔG である．ΔH と ΔG には式 1.1.1 の関係がある．

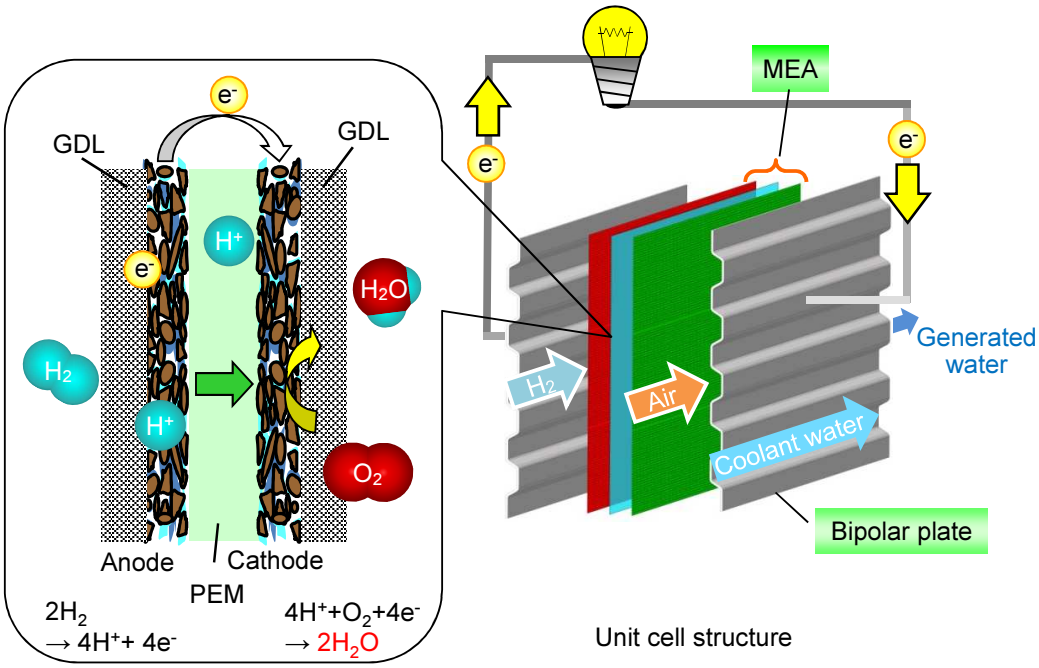


Fig. 1.4 Schematic diagram of a PEM fuel cell

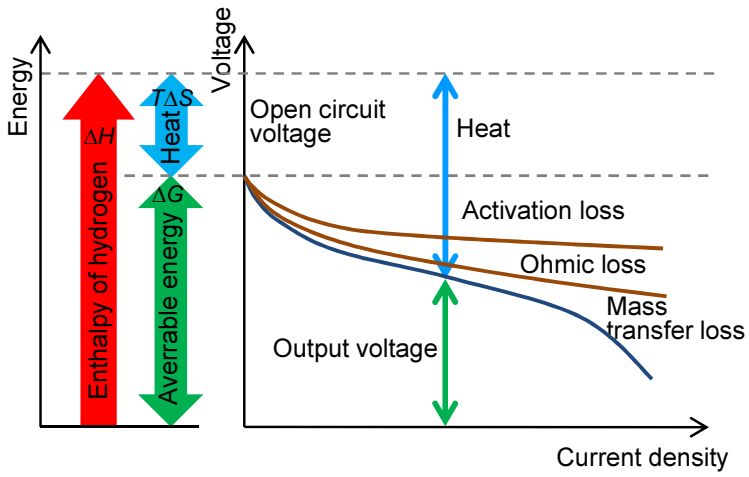


Fig. 1.5 Available energy of PEM FC

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \tag{1.1.1}$$

ここで，T は温度，ΔS は系のエントロピー変化である．式 1.1.1 に示されるように，PEM FC では系の持つ全エネルギーのうち，$T\Delta S$ は熱エネルギーに変換されてしまう．そのため電気エネルギーとして利用可能なのは，その残りのエネルギーのみとなる．このため，燃料電池の理論効率は以下の式で表される．

$$\eta = \frac{\Delta G}{\Delta H} \tag{1.1.2}$$

水素を燃料とし，生成する水が液体の場合，すなわち高位発熱量における標準状態での理論発電効率は 83% になり，熱機関に比べ高いことが燃料電池のメリットの一つとなっている．また，燃料電池の理論起電力は以下の式で表される．

$$E = \frac{-\Delta G}{nF} \tag{1.1.3}$$

ここで，n は移動する電子の数，F はファラデー数である．標準状態における理論起電力は 1.23 V となる．実際の発電では，電流が流れる際に過電圧と呼ばれる電圧損失が生じ，この電圧損失に対応するエネルギーは熱エネルギーに変換されるため，電気エネルギーとして利用できるエネルギーはさらに少なくなる．過電圧は主に活性化過電圧，抵抗過電圧，濃度過電圧に分類される．活性化過電圧は，電極表面で電気化学反応が生じる際に失われるエネルギーに対応する電圧損失である．抵抗過電圧は導電部での電気抵抗による電圧損失である．濃度過電圧は，電気化学反応の速度に燃料等の供給速度が間に合わない場合に生じる電圧損失で，電極表面の局所濃度に関係する．

PEM FC の高出力密度化

PEM FC の高出力密度化に関して，本研究では特に体積当たりの出力を示す体積出力密度の向上について検討した．Table 1.2 に高出力密度化の課題分析結果を示す．高出力密度化を実現するには，大きく分けて単セルの性能向上（出力向上）とスタックの薄型化と二つの手段がある．これらは更に細分化でき，性能向上に対しては，表面処理や適切な作動条件の設定などによる各過電圧の低減が挙げられる．一方，スタックのサイズを小さくするには，セル構成部品の薄型化やスタックのセル積層数削減，発電に直接寄与していない補機の削減が挙げられる．このうち低コスト化につながる手段はセル積層数削減と補機の削減である．出力が同じでセル積層数を削減することができれば，触媒使用量や部品点数を削減でき，削減セル数が多いほどコスト低減効果が大きくなる．さらに，セル数が減った分電気抵抗も少なくなることから，性能向上にも寄与する．また，補機を削減することは，システムを簡素化するため低コスト化につながる．

Table 1.2 Measures for high power density PEM fuel cell

<table>
<tr><th>Target</th><th>Major items</th><th colspan="2">Medium items</th><th colspan="2">Specific measures</th></tr>
<tr><td rowspan="11">High power density PEM FC stack</td><td rowspan="3">Improvement of unit cell performance (increase cell potential)</td><td rowspan="3">Reduction of overpotentials (activation, ohmic, mass transfer overpotential)</td><td>Improvement MEA performance</td><td colspan="2">Improvement of catalyst, assemble process of MEA, appropriate operating condition</td></tr>
<tr><td>Electrical and contact resistance reduction</td><td colspan="2">Unify components, surface coating, High proton conductivity membrane</td></tr>
<tr><td>Improvement of reactant gas diffusivity</td><td colspan="2">Suitable structure for water management and gas diffusion (EL, GDL, flow field), wettability control</td></tr>
<tr><td rowspan="10">Stack size reduction</td><td colspan="2" rowspan="2">Make a unit cell thinner</td><td colspan="2">Reduce channel depth</td></tr>
<tr><td colspan="2">Each component thickness reduction</td></tr>
<tr><td rowspan="3">Number of stacking cells reduction</td><td>Increase effective electrode area</td><td colspan="2">Higher dispersion, alloy catalyst</td></tr>
<tr><td rowspan="2">High power operation</td><td rowspan="2">High current density operation</td><td>Uniform gas distribution</td></tr>
<tr><td>Water management</td></tr>
<tr><td colspan="2" rowspan="4">Balance of plant reducition</td><td>Heat transfer improvement by convection</td><td>Increase heat transfer surface</td></tr>
<tr><td>Coolant reduction</td><td>Effective cooling</td></tr>
<tr><td>High temperature operation</td><td>High temperature membrane</td></tr>
<tr><td colspan="2">Improvement of stack clamping method</td><td colspan="2">Casing</td></tr>
</table>

セル積層数を削減するには，単位面積当たりの出力を向上させることが必要である．これを実現するには，触媒活性の向上や電気抵抗低減による電池電圧の向上と高電流密度作動である．

1.2 研究の目的

室温に近い温度で作動できる PEM FC は，分散電源や FCV などで普及が始まっている．しかしながら，温暖化対策として効果的に温室効果ガスを削減するためには，一層の普及が必要であるが，信頼性向上や，長寿命化に加え，既存のエネルギーシステムに対するコスト競争力，即ち低コスト化が大きな課題となっている．特に低コスト化に関しては，触媒の白金量削減に関する研究が進められているが，単位面積当たりの出力を向上させることで，スタックのセル積層数を削減することも有効である．単位面積当たりの出力の向上には高電流密度で作動させることが必要となり，本研究ではセパレータに着目し，高電流密度作動を実現できる流路構造について検討を行った．セパレータに形成される流路形状は反応ガスの供給の他，生成水の排出や電子伝導，熱伝導などを担い，高電流密度における性能向上に対して主要な構成要素である．

本研究では，PEM FC の高出力密度化のため，コンパクトで補機の少ないシステムを目指している．流路を多孔質化することによりコンパクトで出力の高い高出力密度燃料電池スタックの開発指針を得ることが目的である．具体的には，第一に高電流密度作動が可能なセパレータの開発として，反応ガスと生成水からなる気液流動に適した多孔質構造の検討をした．第二に，冷却セルの数を削減するために多孔質流路のセパレータ内で高効率冷却方法の検討をした．

1.3　本論文の構成と概要

本論文の構成は以下のとおりである．

第 1 章「序論」では本研究の背景や燃料電池の概要を述べるとともに，目的および得られた結果の概要について論述した．

第 2 章ではセパレータに関する課題と既存研究についてまとめ，本研究の研究方針を示した．

第 3 章では反応ガス流路に発泡法や焼結法といった製法で作成された多孔質体を適用した多孔質流路セパレータと，従来の流路溝タイプであるサーペンタイン流路，直線流路，グリッド流路を比較し，高電流密度作動における発電性能向上に関する検討を行った．その結果，従来の流路溝タイプのセパレータに比べ，多孔質流路は水が多く生成される高電流密度領域において，酸化剤である空気の相対湿度によらず低い濃度過電圧を示すことを明らかにした．空気の相対湿度が高い条件においては，従来の流路溝構造に比べ高電流密度で発電が可能になり，出力が向上することも確認でき，多孔質流路はフラッディング耐性が高いことが示された．特に，多孔質の細孔分布に 2 つのピークを持つ二元細孔が高電流密度化に有効であり，気液二相流動に適した流路構造であると考えられる．その一方で，空気の相対湿度が低い条件では，多孔質体の低熱伝導性に起因する電解質膜の乾燥により，作動範囲が低電流密度に制限されるという課題を確認した．

第 4 章では多孔質流路のフラッディング耐性が高いという特徴を基に，ガス流路内へ直接水を供給することで，ガス流路における冷却について検討した．その結果，ガス流路内で水が蒸発する際の潜熱を利用することで，従来広く採用されている水の顕熱冷却に比べ，冷却水量を 6% まで削減可能であるとともに，ガス流路へ冷却機能の一体化が図れることを示した．さらに，この方式の場合，空気を無加湿で供給することができ，低加湿における性能向上に加え，加湿機構の削減が可能となり，燃料電池システムの高出力化に有効であることを示した．

第 5 章では本論文を総括した．

本章の参考文献

[1] ipcc fifth assessment report. http://www.climatechange2013.org/images/report/WG1AR5_SPM_FINAL.pdf, 2013.

[2] 国立研究開発法人温室効果ガス観測技術衛星「いぶき」（GOSAT）の観測データに基づく月別二酸化炭素の全大気平均濃度の公表について. https://www.nies.go.jp/whatsnew/2016/20160520/20160520.html, 2016.

[3] 経済産業省資源エネルギー庁.「平成 27 年度エネルギーに関する年次報告」（エネルギー白書 2016）. http://www.enecho.meti.go.jp/about/whitepaper/, 2016.

[4] 環境省. COP21 の成果と今後. http://www.env.go.jp/earth/ondanka/cop21_paris/paris_conv-c.pdf, 2016.

[5] 環境省. 日本の温室効果ガス排出量の算定結果，2015 年度（平成 27 年度）温室効果ガス排出量，速報値. http://www.env.go.jp/earth/ondanka/ghg/2015sokuho.pdf, 2016.

[6] IRENA. Renewable energy benefits: Measuring the economics, 2016.

[7] 経済産業省資源エネルギー庁. 再生可能エネルギー固定価格買い取り制度. http://www.enecho.meti.go.jp/category/saving_and_new/saiene/kaitori/.

[8] Seyyed Mohsen Mousavi Ehteshami and S.H. Chan. The role of hydrogen and fuel cells to store renewable energy in the future energy network - potentials and challenges. *Energy Policy*, Vol. 73, pp. 103 – 109, 2014.

[9] 経済産業省資源エネルギー庁. エネルギー基本計画. http://www.enecho.meti.go.jp/category/others/basic_plan/pdf/140411.pdf, 2014.

[10] 水素燃料電池戦略協議会. 水素・燃料電池戦略ロードマップ, 2016.

[11] 資源エネルギー庁燃料電池推進室. 水素の製造、輸送・貯蔵について. http://www.meti.go.jp/committee/kenkyukai/energy/suiso_nenryodenchi/suiso_nenryodenchi_wg/pdf/005_02_00.pdf, 2014.

[12] 上原斎. 水素吸蔵合金による水素の貯蔵 (特集: 水素の貯蔵・輸送). 水素エネルギ-システム, Vol. 25, No. 2, pp. 8–18, 2000.

[13] 坂口順一, 国分紀之. 水素社会 水素サプライチェーン・マネージメント. 圧力技術, Vol. 42, No. 3, pp. 121–129, 2004.

[14] 吉永泰, 小野信市. 最近の水素貯蔵技術について. 圧力技術, Vol. 42, No. 3, pp. 137–145, 2004.

[15] M. Nomura, H. Tamaki, T. Morishita, H. Ikeda, and K. Hatori. Hydrogen combustion test in a small gas turbine. *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 6, No. 4, pp. 397 – 412, 1981.

[16] 高石龍夫, 赤川裕和. 水素噴射クリーンエンジンの開発. 水素エネルギーシステム, Vol. 31, No. 1, pp. 8–11, 2006.

[17] Frano Barbir. *PEM Fuel Cells: Theory and Practice*. Academic Press, 2005.

[18] Marvin Warshay and Paul R Prokopius. The fuel cell in space: yesterday, today and tomorrow. *Journal of power sources*, Vol. 29, No. 1-2, pp. 193–200, 1990.

[19] 田村秀雄, 内田裕之, 池田宏之助, 岩倉千秋, 高須芳雄. 電子とイオンの機能化学シリーズ vol. 4 固体高分子形燃料電池のすべて. エヌ · ティー · エス, 2003.

[20] コージェネ財団燃料電池室. エネファームメーカー販売台数. https://www.ace.or.jp/fc/works_0010.html, 2016.

[21] TOYOTA, セダンタイプの新型燃料電池自動車「MIRAI」を発売. http://newsroom.toyota.co.jp/en/detail/4197769, 2014.

[22] Thanh Hua, Rajesh Ahluwalia, Leslie Eudy, Gregg Singer, Boris Jermer, Nick Asselin-Miller, Silvia Wessel, Timothy Patterson, and Jason Marcinkoski. Status of hydrogen fuel cell electric buses worldwide. *Journal of Power Sources*, Vol. 269, pp. 975 – 993, 2014.

[23] 英巳大仲. トヨタにおける燃料電池バスの開発 (特集 水素 · 燃料電池自動車の開発状況). 燃料電池, Vol. 9, No. 3, pp. 52–55, 2010.

[24] JR 東日本ニュースリリース. 世界初の燃料電池ハイブリッド鉄道車両の開発. https://www.jreast.co.jp/press/2006_1/20060404.pdf, 2006.

[25] Nancy L. Garland, Dimitrios C. Papageorgopoulos, and Joseph M. Stanford. Hydrogen and fuel cell technology: Progress, challenges, and future directions. *Energy Procedia*, Vol. 28, pp. 2 – 11, 2012.

第 2 章　PEM FC セパレータの課題と既存研究

PEM FC 内部における電気化学反応は，反応ガス，プロトン，電子，生成水の輸送が作動条件やセル構造と複雑に関係しており，現象の理解が難しい原因となっている．そのため，PEM FC の性能向上に関して実験的，解析的両面から多くの研究がなされてきた．その中でもセパレータは，流路の構造，材料の面から燃料電池の性能に大きな影響を及ぼすことから，長らく重要なテーマの一つとなっている．本章ではセパレータに形成される流路の課題と既存研究についてまとめた．

2.1　セパレータの機能

PEM FC の本格的な普及のためには，PEM FC の高性能化，長寿命化，高信頼性化とともに，低コスト化が非常に重要である．実用上の燃料電池は必要な電圧を確保するため，単位発電セルを複数直列に積層したスタックとして利用されることが多い．Fig. 2.1 は DOE が試算した年間 50 万台の燃料電池が出荷された場合のスタックコストの内訳である [1]．PEM FC の構成要素の中でセパレータはスタックコストの 27% を占め，触媒に次いで高い割合を示していることから，触媒のコスト削減に加えセパレータのコストも低減することが普及への課題である．一方，セパレータはスタック重量の約 80% を占めるとの報告 [2, 3] もされている．移動体に搭載して利用する場合には，スタック重量を軽くすることがエネルギー効率向上となるため低コストにつながる．そのため，セパレータを軽量化するための材料開発なども進められている [4, 5].

2.1.1　セパレータ材料および耐食処理

前述の機能を持つセパレータの材料として，PEM FC では耐食性や化学的安定性の観点から炭素系材料が多用されてきた．しかし，炭素系材料は素材が高価であること，反応ガスを供給する流路を機械加工で成形していたことから，コストが高くなることが課題となっており，射出成形による低コスト化も図られている．一方，金属材料は炭素系材料に比較して原材料費が安価であり，かつ，高い強度とガス遮蔽性を備え，加工性に優れるという特徴を有し，セパレータ厚さの薄肉化が可能である．加工方法としてプレスを選ぶ

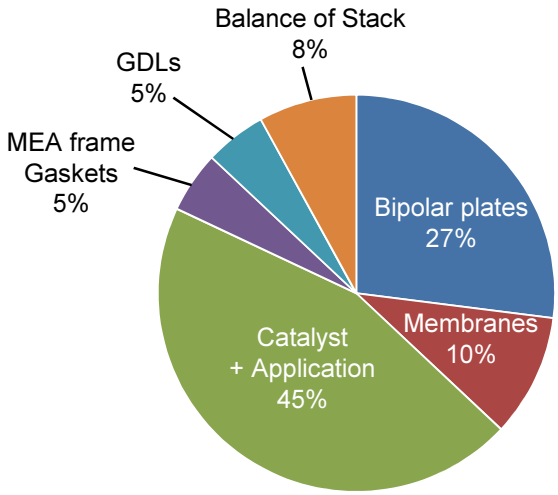


Fig. 2.1 Fuel cell stack cost at 500,000 systems per year [1].

と，1 ショット 10 円程度であり，著しくコストを低減できる材料である．このような利点があるにもかかわらず，金属がこれまでセパレータの主要材料として採用されなかった主な理由は，PEM FC 内部の強酸性環境下で腐食されやすいため，セル寿命が短くなるという欠点を有しているためである [6]．金属を使用した場合，電気伝導性に劣る不働態皮膜が電池環境下で成長し，導電性を低下させる他，腐食によって生成する物質が高分子電解質膜のイオン伝導率を悪化させたり，白金の触媒機能を劣化させるなどの副作用をもたらすと考えられている．PEM FC の運転環境において，セパレータがどのような機構で腐食するのかは明確になっていない．しかし，セパレータは MEA と電気的に接続されているため，燃料極では水素の可逆電位に，空気極では酸素の還元電位に近い電位に引き寄せられた状態になる．このために，一種のガルバニック腐食状態になることが腐食の一因であると推定される．金属が分極されると，分極電流が流れるため，腐食が進む (不働態域を除く) ことに繋がる．特に，空気極側では分極の程度が大きく，かつ，空気極の電位はステンレス鋼やニッケル基合金では過不働態電位域に相当するため，腐食の程度がかなり大きいと予想される．この他，水分を含む環境で 1.0 A/cm^2 もの電流が流れることが一種の迷走電流腐食 (電食) に似た状況を引き起こすことも大きな要因であると考えられる．このような課題を解決するために，金属セパレータに腐食防止のための導電性塗料を塗布したセパレータ [6–8]，ステンレス鋼やアルミニウムの表面にチタン (Ti) の外層を持つクラッド金属セパレータ [9]，腐食に強いステンレス材料 [10] などの開発が進められてきた．

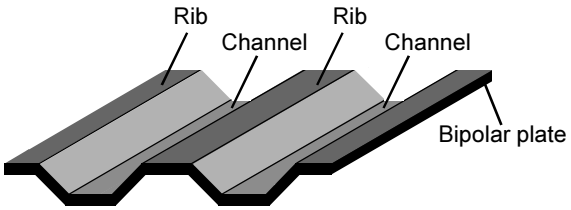


Fig. 2.2 Bipolar plate cross section

2.2 セパレータの流路構造

セパレータは発電面内の電極触媒層へ均一な反応ガスの供給，MEA で発生する電気エネルギー，熱エネルギーの効率の良い輸送，MEA から排出される生成水の系外への排出，スタック化の際の強度保持などを担っている．これらの機能を実現するために，典型的なセパレータとして Fig. 2.2 に示す断面図のような凹部からなる流路溝と凸部からなるリブを備えた構造が利用されている．反応ガスは流路を流れ，リブでは電気的接続を行う．PEM FC の性能はセパレータに形成される流路の幅や深さ，流路パターンに大きく影響されることから，流路パターン，形状に関する数多くの研究がなされ，流路構造が発電性能に大きく影響を及ぼすことが報告されている [11–17]．しかしながら，使用されるアプリケーション，条件などによって燃料電池に要求される特性は異なることから，一概にどのような流路形状が最適であるかという結論は出ていない．

代表的な流路パターンを Fig. 2.3 に示す．この中で，最も一般的であると考えられるのは，流路が入口から出口へ向け，複数回蛇行するサーペンタイン流路や直線流路である．サーペンタイン流路は定置用燃料電池システムといった比較的低電流密度で運転される用途に多く利用される．定置用燃料電池では効率が重視されるため，高い電圧が得られる低い電流密度で運転される．低電流密度ではガス流量が少なくなるが，サーペンタイン流路では流路本数が少なく，それぞれの流路で流量が確保できるため，流路に排出された生成水も速やかに排出することが可能である．一方，流路長さが長くなること，複数回の折り返しがあることなどから，圧力損失が大きくなり，ガス流量が多くなる高電流密度の運転用途には向かない．

一方，直線流路は比較的電流密度の高い領域で運転される移動体システムで利用されることが多い．これは，サーペンタイン流路に比べて流路本数が多くなることから，ガス流量が多い高電流密度でも圧力損失を小さくできるというメリットがあるためである．

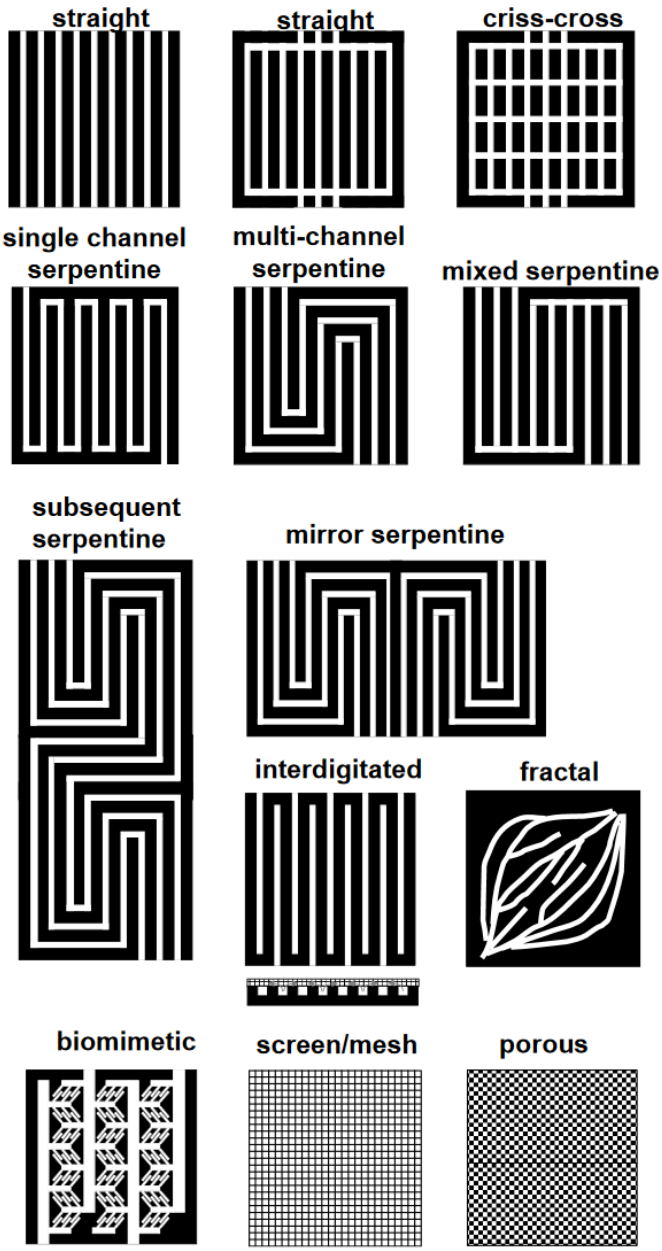


Fig. 2.3 Typical flow field patterns of PEM fuel cell [12]

2.2.1 セパレータの流路の多孔質化

セパレータに流路を加工する上述の流路パターンのほかに，より低コストで高出力，高性能を発揮する燃料電池スタックを実現するために多孔体やメッシュを利用する研究もされている．流路溝構造に対して多孔質流路を利用する利点のイメージを Fig. 2.4 に示す．Fig. 2.4(a) に示した流路溝構造では，反応ガスは主に流路を流れながら GDL へ拡散し，

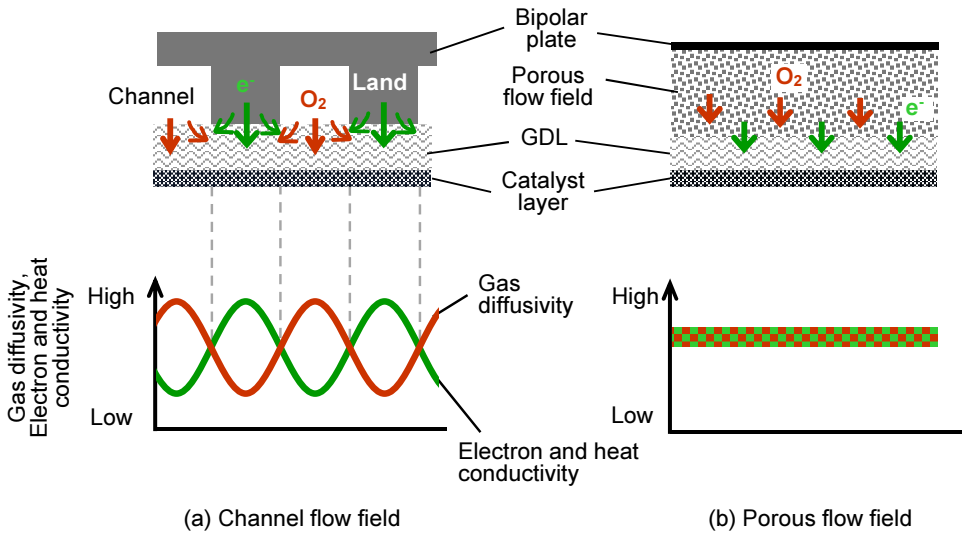


Fig. 2.4 Schematic comparison between conventional channel type and porous type flow fields. Upper images represent cross section of cell (cathode side) and bottom graphs illustrate reactant gas diffusivity and electron and heat conductively at the catalyst layer.

電極へ到達する．セパレータのリブが GDL と接している部分では，隣接する流路から横方向に拡散してくる反応ガスのみが供給される．従って，電極へのガス供給は流路部分よりも少なくなり，ガス分布に偏りが生じる．一方，隣接するセルのアノードからセパレータを介して移動してくる電子は，GDL と接するセパレータリブ部分を介して電極へ移動する．流路部分の電極では，電子の移動経路が僅かに長くなるため，電子伝導抵抗が大きくなると考えられる．このようなことから，Fig. 2.4(a) 下段のようにセパレータのリブや流路幅に応じた反応ガス拡散，電子伝導性，熱伝導性の偏りが生じる．更に，流路部分へ伝導する電子はセパレータリブの肩部分に集中するため，局所的な温度の偏りによる寿命低下，燃料電池の運転範囲の制限などが生じる可能性もある．

これらの問題を解決するには，流路やリブ幅，ピッチを小さくしていくことが有効と考えられている [18, 19]．流路幅を小さくしていくことで，ガス拡散しやすい領域と電子伝導しやすい領域が細分化され，上述の従来流路溝セパレータよりも，ガス，電流それぞれの偏りを小さくできる．また，流路を流れるガス流速が速くなることから，ガス拡散性の向上や GDL から流路に滲み出してきた生成水の排出性向上が期待できる．しかしながら，微細流路をプレス加工で成形するには，流路成形精度に限界がある．このような極細流路の成形には，エッチングや MEMS に利用される微細加工が適しているが，量産性やコストが課題となる．ガスの流量分布と電子伝導分布の偏りを小さくする極限的な構造

が，Fig. 2.4(b) に示した多孔質流路構造である．多孔質体は，無数の細孔が 3 次元的に連通しており，ガスは細孔中を拡散し，電子や熱は多孔質体の骨格を伝導する．その結果，Fig. 2.4(b) 下段に示したように，発電面に対してガスの拡散と電子，熱伝導が偏りなく一様になるため，発電面全体で均一な発電反応が可能となり，性能の向上が期待できる．これに加え，流路溝構造に比べ多孔質体は比表面積が大きいことから，伝熱面積が増加するため，冷却セルからの熱伝導が向上し，高電流密度で作動させた場合でも十分な冷却性能が期待される．

Murphy らは反応ガスの均一拡散のために Ti および Ni 発泡金属を流路に適用したセパレータにより発電特性を評価し，高電流密度でも濃度過電圧の影響が現れないことを示し，多孔質流路の有効性を示した [2]．また，グラファイト製セパレータよりも薄くできるため，スタックの高出力密度化に有効であると述べている．

Kummar と Reddy は反応ガス流路を金属発泡体とした数値解析モデルを構築し，透過係数の異なる金属発泡体で解析をした結果，透過率を小さくすることで，平均電流密度が増大することを示した [20]．さらに，流路溝タイプに比べ，局所的な電流密度分布をより均一にすることができることを示し，流路に金属発泡体を適用することで，PEM FC の性能を向上させることができると述べている．この解析結果の実証として，Ni-Cr 発泡体，SS316 発泡体，カーボンクロスの 3 つの異なるタイプの発泡多孔質材料の検討をした．その結果，透過率が小さいほど PEM FC の性能が向上することを示した [21].

Chung-Jen Tseng らは高気孔率の金属発泡体を反応ガスの分配流路に適用することで，流動抵抗の小さいガス拡散流路が可能であり，グラファイト製サーペンタイン流路よりも高い性能を示すことを報告している．一方，発泡金属を PEM FC 流路へ適用する際の欠点として，高比表面積であることから腐食しやすいことを指摘し，PTFE でコーティングした Ni 発泡体を評価した．その結果，フラッディングを防止でき，性能面でもコーティングは有効であることを示した [22].

Srouji らは多孔質流路の低加湿条件における発電性能と物質輸送を解析し，流路とリブからなる従来の並行流路と比較した [23]．多孔質流路の方がより均一な接触を行えることから接触抵抗を低減でき，3 A/cm^2 の高電流密度で作動でき，出力も 1.3 倍になったと報告している．また，電気化学インピーダンス法により高電流密度における多孔質流路の濃度過電圧は小さく，性能を制限する要因はアノードにおける乾燥であることを明らかにした．

Tabe らは多孔質流路の基礎特性を実験的に評価した [24]．カソード側空気が低ストイキ比条件でも高電流密度で安定した動作が維持されたが，相対湿度が低い条件では発電が不安定になることを示した．これらの原因を明らかにするため，カソード側セル断面観察用のセルを作製し，内部を観察した結果，多孔質流路は GDL 表面からの凝縮水排出性に

優れており，特に高電流密度では多孔質体表面が親水性であることがより高い性能を示すことを明らかにした．さらに，アノード側 GDL 表面の温度分布測定より，高気孔率な多孔質体の除熱能力が低いことにより反応場の温度が上昇することが，低加湿条件で不安定となる原因であると報告している．

2.2.2 実用化された代表的なセパレータ流路

サーペンタイン流路や直線流路などは多くのスタックで実用化されているが，本節ではこれら一般的な流路形状以外の特徴的な構造を備えたセパレータについて述べる．

ホンダは 2008 年にリース発売した FCX クラリティに V Flow セル構造と Wave 流路セパレータを採用した [25, 26]．Fig. 2.5 は V Flow セルのセパレータ概要である．V Flow セルは水素と空気を重力方向に流すセル構造で，発電面からの生成水の排出性を高め，発電の安定性を向上した．また，流路を波型形状にし，冷媒を横方向から水素と空気流路に立体的に縫うように流す構造である．この構造により，反応ガスの拡散性が向上し，従来の直線流路構造より 10% も高い発電性能を実現した．冷却に関しては，従来は反応ガスと並行して流す流路構造であったが，流れを直交させるより面内の均等な冷却を可能とし，従来 1 発電セルに 1 つの冷却セルが必要であったが，2 発電セルに 1 つの冷却セルで冷却可能にした．これにより冷却セル部材の低減，スタックの積層長の短縮，軽量化を実現した．

トヨタは 2014 年に発売した燃料電池自動車「MIRAI」で Fig. 2.6 に示した 3D ファインメッシュ流路を採用した [28–30]．この流路は 3 次元的な微細格子流路であり，空気を乱流化することで拡散性を促進して電極へ供給する．流路表面の親水化により生成水を速やかに流路表面に引き寄せて，流路の水詰まりによるガス流れの疎外を防止し，セル面内の均一発電とスタックのセル間電圧ばらつき低減を図っている．更にセル面内で 3D メッシュ流路パターンを変えることで，空気量流部では乱流を緩和してドライ空気による電極の乾燥を抑制している．一方，水素流路は空気と対向する流れとして，空気下流の生成水を活用して水素を加湿することで，自己加湿のみで運転される．冷却に関しては，乾きやすい空気上流に多く冷却水が流れる構造とし，電極からの水分蒸発を抑制している．

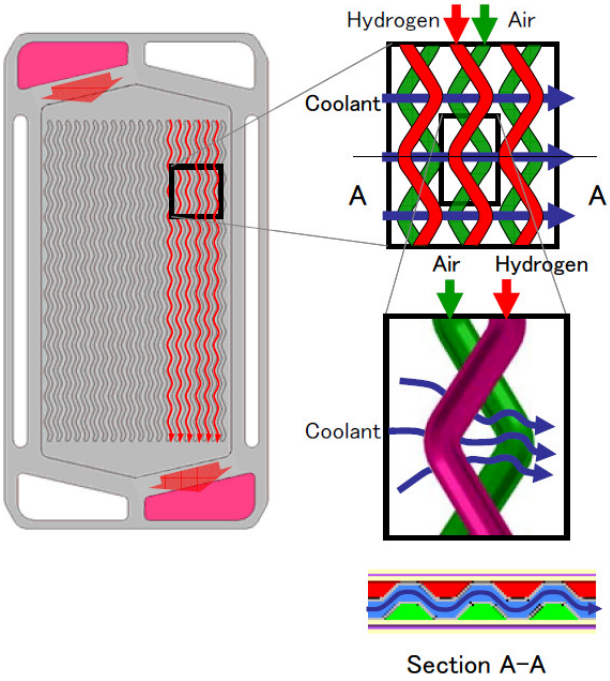


Fig. 2.5 V flow structure in HONDA FCX Clarity [27]

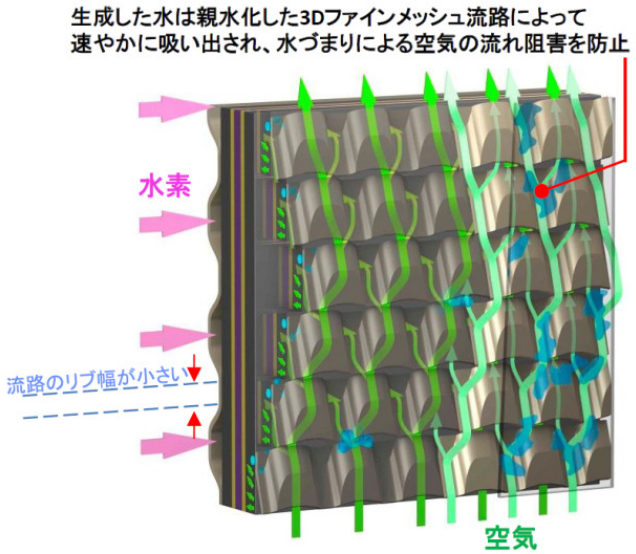


Fig. 2.6 3D fine mesh structure in TOYOTA MIRAI [31]

2.3 燃料電池の冷却

燃料電池の反応は発熱反応であり，電気と共に熱が発生する．さらに，電流密度が大きくなるに従い過電圧に起因する発熱も増加する．PEM FC に用いられる PEM は湿潤状態で高いプロトン伝導性を示すことから，作動温度は水の沸点以下に保たなければならない．このため，燃料電池システムには冷却機構を備え，空気や水，エチレングリコール水溶液などの冷媒が冷却セル内を流動することにより，顕熱で除熱される [32].

Fig. 2.7 は，プレス成型した流路を持つ金属セパレータを用いたときの，スタック内での冷却セルの典型的な配置状況を示す断面図である．Fig. 2.7(a) は，発熱量の多い高電流密度域で使用される 1 発電セル 1 冷却セル，Fig. 2.7(b) は，発熱量の少ない低電流密度域で使用される 2 発電セル 1 冷却セルを示す．1 発電セルにつき 1 冷却セルの構成の場合，MEA を中心にして水素流路のセパレータの裏側に冷却水流路，同時に空気流路のセパレータの裏側に冷却水流路が設けられている構成で，これが冷却上は最も緻密な冷却セル構成となる．この構成から，2 つのセル毎に冷却セルを一つ間引いた構成が 2 発電セル 1 冷却セルの構成となる．冷却セル部分は，発電に直接寄与しないばかりか，その部分の電気抵抗により発電性能を低下させ，コスト増加の要因となる．このため，間引かれる冷却セルが多いほどコスト低減に効果的であるが，冷却セルから最も離れた MEA の温度が耐熱温度を超えれば寿命が短くなる．発生熱量及び MEA 最高温度とのトレードオフ事項となり，PEM FC スタック運転性能を劣化させない範囲で数を減らすことが求められる．

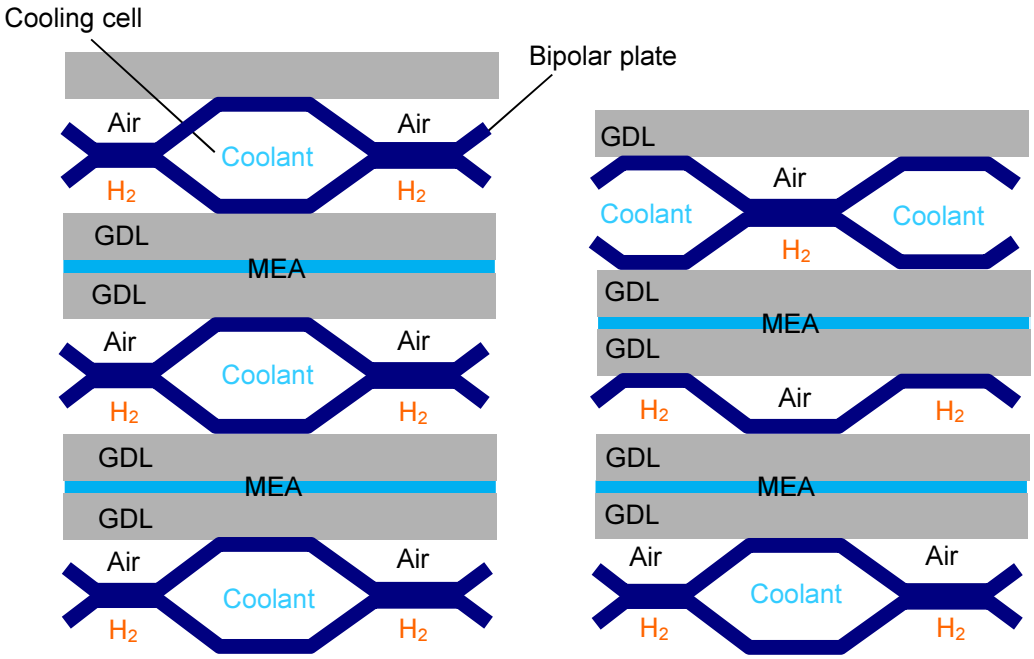
2.3.1 水の蒸発潜熱を利用した冷却

セパレータ金属内を貫通する熱伝導は，セパレータ表面と流体の間の対流熱伝達に比べて伝熱抵抗が小さいので，反応ガスとセパレータ壁間及びセパレータと冷却水間の対流熱伝達の二つを考えれば，冷却媒体による冷却は十分なので次式で表せる．

$$\frac{1}{h} = \frac{1}{h_{rg}} + \frac{1}{h_{lw}} \tag{2.3.1}$$

$$Q = Ah\Delta T \tag{2.3.2}$$

ここで，h はセパレータ壁を介しての冷却水と反応ガスとの間の総括熱伝達率 (W/m^2/°C)，h_{rg} は，セパレータ壁と反応ガスとの間の熱伝達率 (W/m^2/°C)，h_{lw} はセパレータ壁と冷却水との間の熱伝達率 (W/m^2/°C)，A は伝熱面積 (m^2)，ΔT は反応ガスと冷却水との間の温度差である．この式から，冷却の伝熱量を増大させる方法としては，伝熱面積 A，熱伝達率 h 及び温度差 ΔT を増加させる以外に方法はないことが分かる．伝熱面積の増大は，体積当たりの表面積の大きい，すなわち，比表面積の大きい多孔質の



(a) 1 cell / 1 cooling cell　　(b) 2 cell / 1 cooling cell

Fig. 2.7 Comparison of cooling cell arrangement

利用である．熱伝達率 h の増大は，冷却水をそのまま用いている限りでは流速の増大となるが，圧力損失の増加に繋がるため，圧力損失と必要動力とのトレードオフ事項となる．また，温度差 ΔT を大きくすることも，セパレータ上の温度分布の一様性を損ない性能低下を招くため，簡単には採用できない．他の手段として多孔質の利用が考えられるが，これも水をそのままの水量で用いていては多孔質の微細孔中の流動により圧力損失増大を伴うので，採用の際には伝熱面積の増大に見合う水量の低減を図る必要があり，これも圧力損失と必要動力とのトレードオフ事項となる．

冷却に関しては，大きく分けて液水の状態で冷却する顕熱冷却と液水から水蒸気に変化させて大きい蒸発潜熱を利用する潜熱冷却があり [11, 12]，それぞれの持ち出す熱は次式で示される．

（顕熱冷却）

$$Q = \dot{m} C_{\mathrm{p}} \Delta T \tag{2.3.3}$$

（潜熱冷却）

$$Q = \dot{m}_{\mathrm{v}} H_{\mathrm{v}} \tag{2.3.4}$$

ここで，Q は伝熱量 (W)，c_{p} は水の比熱 (J/kg/°C)，$\dot{m}$ は入口での水の流量 (kg/s)，$\dot{m}_{\mathrm{v}}$ は蒸発した水の流量 (kg/s)，ΔT は水のセル出入口での温度差 (°C)，H_{v} は蒸発熱（潜熱）エンタルピ (J/kg) である．運転温度 80°C，ΔT を 5°C とすると，H_{v} は 2307(kJ/kg)，c_{p} は 4.2 kJ/kg/°C のため，$c_{\mathrm{p}}\Delta T$ は 21 kJ/kg となり，潜熱 H_{v} と比較すると，潜熱冷却の約 1/120 となる．即ち，水の蒸発潜熱を冷却に採用すれば，理論的には冷却水量を 1/120 にすることができるため，冷却セルの厚さを薄くでき，かつ，冷却水ポンプの動力を低減できる．実際には，PEM FC 運転温度は MEA 保護のため，沸点未満の 70〜90°C であることから，物理的に蒸発量が制限される．このため，一つの蒸発促進策としては，運転温度の高温化（100°C 以上），すなわち，高温 MEA の開発が期待される．また，他の蒸発促進策としては，蒸発面積の拡大があり，それは，前述した多孔質体の高比表面積の利用である．

2.4 研究方法

PEM FC の普及には，燃料電池スタック本体の小型化のみならず，補機など周辺機器を含めた小型化によるコスト削減が課題である．高電流密度作動はスタックのセル積層数削減につながることから，高電流密度作動に向けた様々な流路形状が研究されている．一方，周辺機器の削減に関しては，高温，低加湿向け電解質膜の開発が加湿器や冷却システムの小型化につながるが，実用化はまだ先と考えられる．このため，効率的な冷却方法の採用により，周辺機器の小型化が課題である．

本研究では，コンパクトで高出力な PEM FC を対象とし，燃料電池スタックおよびシステムの小型化を実現するための高電流密度作動と高効率冷却について検討する．まず，高電流密度作動を実現するため，セパレータの流路構造に多孔質流路を採用し，細孔の構造分析，気液流動の可視化により多孔質流路表面の濡れ性が発電特性へ及ぼす影響を明らかにする．さらに，発泡法と焼結法といった異なる製法により作製された多孔質流路の構造比較および従来の流路溝タイプのセパレータとの比較に関し，電気化学インピーダンス法による抵抗分離，発電特性評価により高電流密度作動時における流路構造の特性を明らかにする．

高効率冷却に関しては，冷却水量を削減するため，水の蒸発潜熱を利用した冷却方法を検討する．セル内の熱バランス解析から蒸発潜熱を利用した冷却構成に必要な水量を明らかにする．この水量を基準として，カソード側空気流路に空気とともに水を注入し，ガス流路に冷却機能を統合する構成を実験的に確認する．可視化セルによる非発電時の気液流動観察に加え，実発電状態においてセル面内の温度計測や発電特性取得により冷却状態を把握し，冷却水削減の可能性を示すとともに，残された課題を解決するために必要となる技術開発の方向性を提示する．

本章の参考文献

[1] Jason Marcinkoski, Jacob Spendelow, Adria Wilson, and Dimitrios Papageorgopoulos. Fuel cell system cost - 2015. DOE Hydrogen and Fuel Cells Program Record, 2015.

[2] Oliver J. Murphy, Alan Cisar, and Eric Clarke. Low-cost light weight high power density PEM fuel cell stack. *Electrochimica Acta*, Vol. 43, No. 24, pp. 3829 – 3840, 1998.

[3] Haruki Tsuchiya and Osamu Kobayashi. Mass production cost of PEM fuel cell by learning curve. *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 29, No. 10, pp. 985 – 990, 2004. Fuel Cells.

[4] Allen Hermann, Tapas Chaudhuri, and Priscila Spagnol. Bipolar plates for PEM fuel cells: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 30, No. 12, pp. 1297 – 1302, 2005.

[5] H. Tawfik, Y. Hung, and D. Mahajan. Metal bipolar plates for PEM fuel cell-A review. *Journal of Power Sources*, Vol. 163, No. 2, pp. 755 – 767, 2007.

[6] Renato A. Antunes, Mara Cristina L. Oliveira, Gerhard Ett, and Volkmar Ett. Corrosion of metal bipolar plates for PEM fuel cells: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 35, No. 8, pp. 3632 – 3647, 2010.

[7] AS Woodman, KD Jayne, EB Anderson, and Michael C Kimble. Development of corrosion-resistant coatings for fuel cell bipolar plates. In *AESF SUR FIN-PROCEEDINGS-*, pp. 717–726. AMERICAN ELECTROPLATERS AND SURFACE FINISHERS SOCIETY INC, 1999.

[8] MP Brady, K Weisbrod, C Zawodzinski, I Paulauskas, RA Buchanan, and LR Walker. Assessment of thermal nitridation to protect metal bipolar plates in polymer electrolyte membrane fuel cells. *Electrochemical and solid-state letters*, Vol. 5, No. 11, pp. A245–A247, 2002.

[9] Takaaki Mizukami, Masaya Kozakai, Mineo Washima, and Takaaki Sasaoka. Development of light weight metal bipolar plate by Ti/Al-alloy/Ti clad for polymer electrolyte fuel cell. In *Meeting Abstracts*, No. 6, pp. 368–368. The Electrochemical Society, 2009.

[10] Johan André, Laurent Antoni, and Jean-Pierre Petit. Corrosion resistance of stainless steel bipolar plates in a PEFC environment: A comprehensive study. *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 35, No. 8, pp. 3684 – 3697, 2010.

[11] James Larminie and Andrew Dicks. *Fuel Cell System Explained, 2nd Edition*. John Wiley and Sons, 2003.

[12] Frano Barbir. *PEM Fuel Cells: Theory and Practice*. Academic Press, 2005.

[13] Xianguo Li and Imran Sabir. Review of bipolar plates in PEM fuel cells: Flow-field designs. *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 30, No. 4, pp. 359 – 371, 2005. Fuel Cells.

[14] A. de Souza and E. R. Gonzalez. Influence of the operational parameters on the performance of polymer electrolyte membrane fuel cells with different flow fields. *Journal of Solid State Electrochemistry*, Vol. 7, No. 9, pp. 651–657, 2003.

[15] Young-Gi Yoon, Won-Yong Lee, Gu-Gon Park, Tae-Hyun Yang, and Chang-Soo Kim. Effects of channel and rib widths of flow field plates on the performance of a PEMFC. *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 30, No. 12, pp. 1363 – 1366, 2005. Cancun 2003Solar-Hydrogen-Fuel CellsCancun 2003.

[16] Hongfei Zhang, Pucheng Pei, Pengcheng Li, and Xing Yuan. The conception of in-plate adverse-flow flow field for a proton exchange membrane fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 35, No. 17, pp. 9124 – 9133, 2010. The 1st Iranian Conference On Hydrogen & Fuel Cell.

[17] Lin Wang and Hongtan Liu. Performance studies of PEM fuel cells with interdigitated flow fields. *Journal of Power Sources*, Vol. 134, No. 2, pp. 185 – 196, 2004.

[18] S.W Cha, R O'Hayre, Y Saito, and F.B Prinz. The scaling behavior of flow patterns: a model investigation. *Journal of Power Sources*, Vol. 134, No. 1, pp. 57 – 71, 2004.

[19] E. Honta nón, M.J. Escudero, C. Bautista, P.L. García-Ybarra, and L. Daza. Optimisation of flow-field in polymer electrolyte membrane fuel cells using computational fluid dynamics techniques. *Journal of Power Sources*, Vol. 86, No. 1âĂŞ2, pp. 363 – 368, 2000.

[20] Atul Kumar and RG Reddy. Modeling of polymer electrolyte membrane fuel cell with metal foam in the flow-field of the bipolar/end plates. *Journal of power sources*, Vol. 114, No. 1, pp. 54–62, 2003.

[21] Atul Kumar and Ramana G Reddy. Materials and design development for bipolar/end plates in fuel cells. *Journal of Power Sources*, Vol. 129, No. 1, pp. 62–67, 2004.

[22] Chung-Jen Tseng, Bin Tsang Tsai, Zhong-Sheng Liu, Tien-Chun Cheng, Wen-Chen Chang, and Shih-Kun Lo. A PEM fuel cell with metal foam as flow distributor. *Energy Conversion and Management*, Vol. 62, pp. 14–21, 2012.

[23] A.K. Srouji, L.J. Zheng, R. Dross, A. Turhan, and M.M. Mench. Performance and mass transport in open metallic element architecture fuel cells at ultra-high current density. *Journal of Power Sources*, Vol. 218, pp. 341 – 347, 2012.

[24] Yutaka Tabe, Takuya Nasu, Satoshi Morioka, and Takemi Chikahisa. Performance

characteristics and internal phenomena of polymer electrolyte membrane fuel cell with porous flow field. *Journal of Power Sources*, Vol. 238, pp. 21 – 28, 2013.

[25] HONDA プレスインフォメーション. V Flow FC スタック. http://www.honda.co.jp/factbook/auto/FCX-CLARITY/200807/12.html, 2008.

[26] Yasuyuki Sando. Research and development of fuel cell vehicles at Honda. *ECS Transactions*, Vol. 25, No. 1, pp. 211–224, 2009.

[27] Minoru Matsunaga, Tatsuya Fukushima, and Kuniaki Ojima. Powertrain system of honda FCX Clarity fuel cell vehicle. *World Elec Vehicle J*, Vol. 3, pp. 1–10, 2009.

[28] Toshihiko Yoshida and Koichi Kojima. Toyota MIRAI fuel cell vehicle and progress toward a future hydrogen society. *The Electrochemical Society Interface*, Vol. 24, No. 2, pp. 45–49, 2015.

[29] Hiroyuki Yumiya, Mikio Kizaki, and Hisao Asai. Toyota Fuel Cell System (TFCS). In *The 28th International Electric Vehicle Symposium and Exhibition*. EVS, 2015.

[30] 中路宏弥, 水野誠司, 吉川大雄. 高性能・低コスト FC スタックの開発. 生産と技術, Vol. 68, No. 2, pp. 72–75, 2016.

[31] 小島康一. トヨタ自動車における燃料電池自動車開発の現状と展望. NEDO FORUM, 2015.

[32] Guangsheng Zhang and Satish G. Kandlikar. A critical review of cooling techniques in proton exchange membrane fuel cell stacks. *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 37, No. 3, pp. 2412 – 2429, 2012. 2010 AIChE Annual Meeting Topical Conference on Hydrogen Production and Storage Special Issue.

第 3 章　多孔質流路セパレータによる燃料電池の高電流密度化

PEM FC をコンパクト化し，さらに出力当たりのコストを低減するには，第 1 章で示したように高電流密度作動が有効である．しかしながら，高電流密度による作動は，電気化学反応に伴い生成される水量が増加することから，高出力条件では電極や GDL，流路において液水の滞留により反応ガスの拡散を阻害してしまう，いわゆるフラッディングの懸念がある．従って，生成水の管理は高電流密度化に重要な課題となっている．多孔質流路は対フラッディング特性に優れた特徴があるが，細孔構造と電池性能との関係はまだ十分に明らかにされていない．そこで本章では発電試験に先駆け多孔質体の細孔構造や，ガス透過に対する評価を行った．また，多孔質流路の濡れ性が PEM FC の発電性能にどのような影響を及ぼすかを確認するため，親水および疎水処理をし，ぬれ処理前後の接触角，導電性，細孔分布といった物性を比較するとともに発電状態を模擬した可視化セルで気液流動の可視化をし，水管理における指針を得た．次いで，金属多孔質体の構造を変化させた際の発電特性を電気化学インピーダンス法により評価し，高電流密度化における課題を検証した．

3.1　実験装置及び方法

3.1.1　実験装置

Fig. 3.1 に発電評価装置の主要部概要を示す．装置は日立ハイテクノロジーズ製で，反応ガス温度，湿度，流量等を調整するガス供給部，恒温槽（ヤマト科学，DKN612），直流電子負荷（菊水電子工業，PLZ664WA），AC ミリオームハイテスタ（鶴賀電機，3560）からなる発電評価部，コントローラーやオペレーションコンソールからなる監視・制御部から構成される．アノードには水素ボンベから純水素を供給し，カソードにはコンプレッサーから乾燥空気を供給した．両ガス共にマスフローコントローラーにより流量調整をし，バブラにより任意の露点に加湿してセルに供給した．また，燃料電池の起動，停止時には窒素をパージした．恒温槽内に燃料電池セルを設置し，環境温度を制御して実験を行った．熱電対によりセパレータ温度を測定し，セルの発電部外側に設けられた冷却セルを循環する冷却水の温度，流量を制御することでセル温度を制御した．セルの反応ガス供

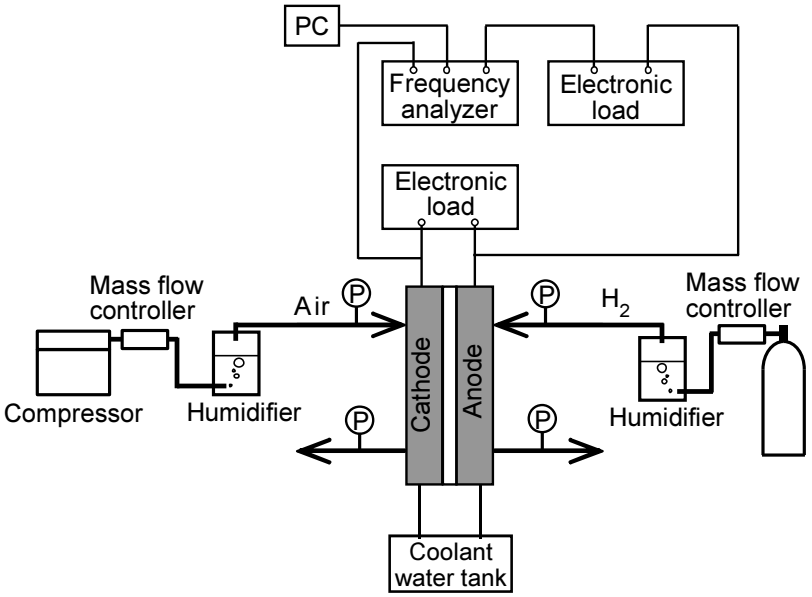


Fig. 3.1 Schematic image of experimental setup

給，排出口付近に圧力計（横河電機，FP101）を設置し，圧力差を測定した．排出されたガスは熱交換器により気液分離後，大気へ解放した．

発電セル構成

Fig. 3.2 に本章の試験で使用した発電セル外観を，Fig. 3.3 にセル分解図を示す．セルは単セルで，発電部を中心としてその発電部の外側に冷却セルを備える．さらに外側に集電板と絶縁板を備え，SUS 製の端板をボルトで締め付ける構成である．反応ガスや冷却水は端板側から供給，排出する．水素，空気共にセル上部の供給口から供給し，セル内は重力方向に流動し排出する構成とした．

Fig. 3.4 にセパレータの概要を示す．本研究では，多孔質流路との比較の為，従来の代表的な流路構造であるサーペンタイン，直線，グリッドの 3 種類の溝流路でも発電評価を行った．セパレータは厚さ 5 mm のカーボン板を切削し流路を形成した．多孔質流路セパレータは，カーボン板を金属多孔質体の大きさに切削し，その凹部分にガス流路となる多孔質体を挿入する構造とした．金属多孔質体および GDL の圧縮変形試験を実施し，1.0 MPa の面圧により圧縮される量を考慮し，セパレータのシール面と MEA のフレームが密着する深さを決定して切削した．MEA は日本ゴア社製で，有効発電面積は 25 cm^2 を使用した．電解質膜は厚さが約 20 μm で，アノードおよびカソードともに触媒には Pt のみを使用し，坦持量はアノードが 0.1 mg/cm^2，カソードは 0.4 mg/cm^2 とした．電極の外側にはマイクロポーラス層付きの GDL(CNW20B) を用いた．

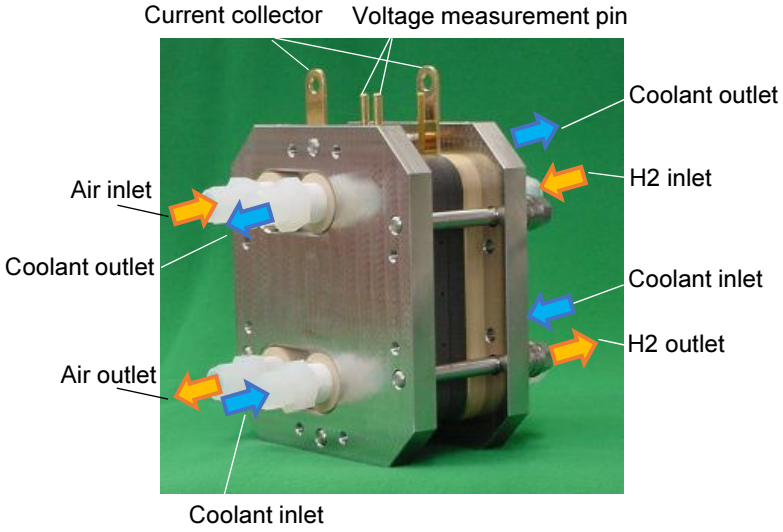


Fig. 3.2 Fuel cell overview

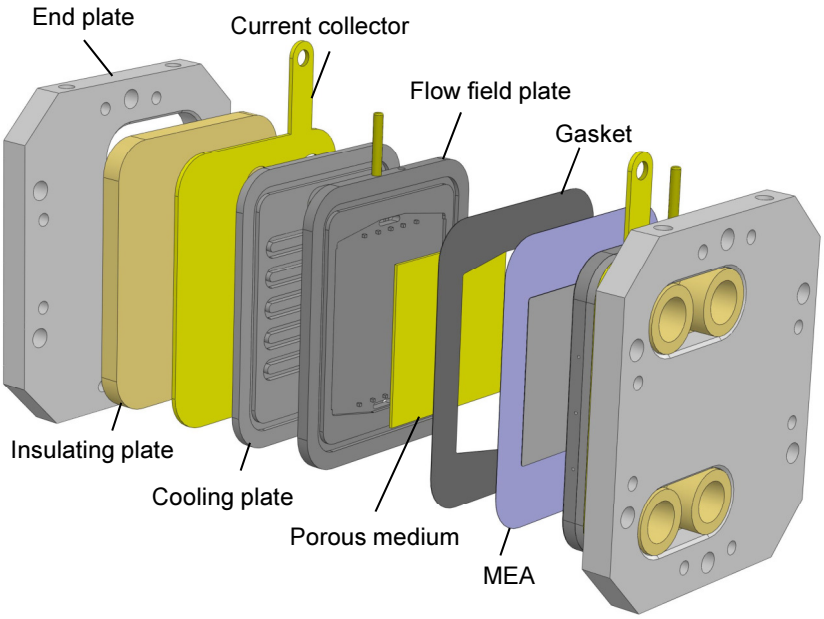


Fig. 3.3 Detail of single fuel cell components

本研究で用いた流路タイプおよび多孔質体の仕様を Table 3.1 に示す．サーペンタイン流路は，流路幅，リブ幅，深さともに 1.0 mm の 5 本流路からなり，発電面内で 4 回折り返している．直線流路，グリッド流路，多孔質流路は，ガスマニホールドを流路出入り口の中央に配置し，各流路へ均等なガス分配がなされるように，マニホールドと流路の間にはガス分配用のリブを設けた．さらに，これらの流路は溝深さが 0.5 mm と 1.0 mm の 2 種類を評価した．直線流路は流路幅，リブ幅ともに 0.5 mm で，入口マニホールドから

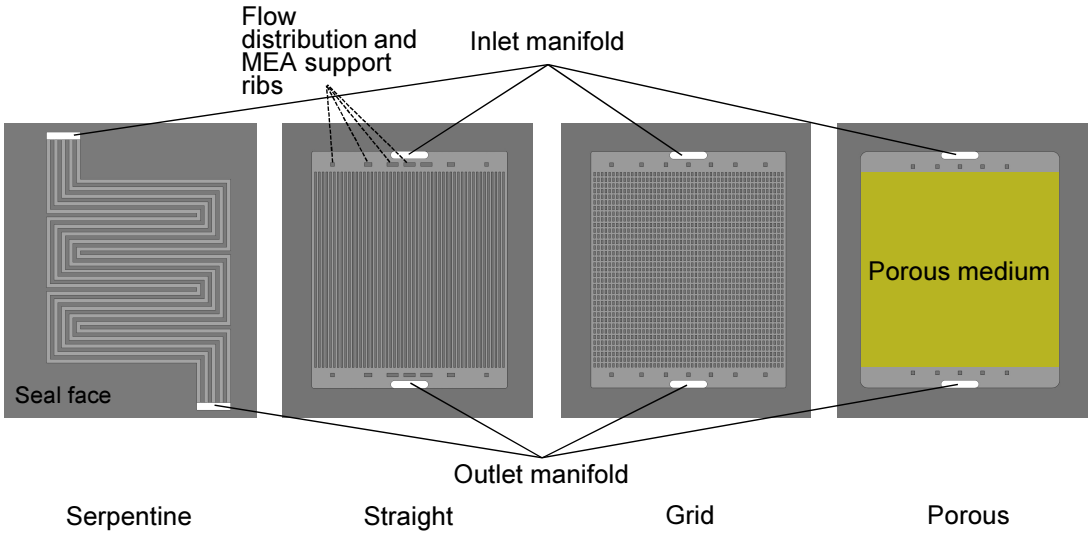


Fig. 3.4 Flow field configurations

Table 3.1 Property of flow field

	Flow-field type				
	Serpentine	Straight	Grid	Mono-porous	Bi-porous
Material	Carbon	Carbon	Carbon	SUS316L	SUS316L
Process	Cutting	Cutting	Cutting	Foaming	Sintering
Channel and rib width, mm	1.0, 1.0	0.5, 0.5	0.5, 0.5	–	–
Channel depth, mm	An:0.8/Ca:1.0	1.0	1.0	–	–
Aperture ratio, %	50	50	64	88	85
Number of channels	5	52	52×32	–	–
Porous medium thickness, mm	–	–	–	1.0	1.0
Porosity, %	–	–	–	88	85
Resistance, Ω cm^2	0.651	0.55	0.698	0.652	0.829

出口マニホールドへ向け 52 本の直線流路から構成される．グリッド流路は直線流路に溝幅 0.5 mm の水平流路が 32 本加えられた構造である．サーペンタイン流路と直線流路の GDL と対向する面の流路-リブ比は 50% であり，グリッド流路では 64% である．

前章で示したように，従来研究における多孔質流路の構造としては，気孔率を高くできる発泡多孔質体が用いられている場合が多い [1–5]．本研究で用いた多孔質体は，三菱マテリアル製の発泡金属および日立金属製焼結金属で，材質は耐食性の点から SUS316L とした．また，発電セルを組み立てた際の隣接する部材との接触電気抵抗を低減するために，表面には Au ナノコートを施した．気孔径は反応ガスの圧力損失をできるだけ低減する観点から，発泡金属では細孔呼径 600 μm を選定した．厚さ 1 mm の多孔質体の気孔率

は 88.7% である．

三菱マテリアル製の発泡金属は，スラリー発泡法により作製されている [6]．セルロース系水溶性高分子の水溶液バインダーと金属粉末のスラリーに発泡剤，界面活性剤を添加し，それをドクターブレードで引き延ばすと同時に，加熱，発泡させることによって製作する．気孔率 97% 程度までの高気孔率の発泡金属が製作可能であり，様々な用途向けに販売されているものである．

日立金属製焼結金属は，スペースホルダー法が採用されている．この方法は，金属粉末に混合するスペースホルダーの径や配合率により空孔の径や体積率の設計が可能であり，骨格部には焼結前の金属粉末間の隙間に由来する細孔を導入できることを特徴とする [7]．この製法により作製された多孔質体はパッシブ型 DMFC の燃料吸い上げ材への適用が研究され，毛管力による液体燃料の輸送と，発電反応で生成される CO_2 ガス排出を両立できることが確認されている [8, 9]．

パッシブ型 DMFC では，主流である液体燃料中を気泡が移動する二相流動であるが，PEM FC では，主流となる気体中を液体である生成水が移動する二相流動となる．本研究では，PEM FC 用にスペースホルダーは径が 20 μm および 400 μm の 2 種類を混合して焼結金属を試作した．

気液流動可視化

Fig. 3.5 に気液二相流動を観察するための可視化セル概略を示す．この可視化セルはアクリルの三層構造からなり，一方の端板に空気の供給口，模擬生成水供給口そして，気液排出口を備える．中間層は，片面には発電セルと同様に多孔質ガス流路を配置し，その反対の面には，模擬生成水供給口から多孔質流路へ水を供給する流路を備える．端板から供給される模擬生成水は，T 字の溝部を流動し，3 ヶ所の孔から多孔質流路へ供給される．このような構造にすることにより，空気が流動する多孔質流路に生成水を模擬した水を供給することができる．可視化試験では，模擬生成水に蛍光剤ウラニンを添加し，電流密度 1.0 A/cm^2 を模擬する流量条件で気液流動を観察した．

3.1.2 物性測定

接触角測定

ぬれは表面張力により評価されるが，固体の表面張力を測定することは困難である．そのため，一つの手段として接触角を測定し，固体の表面自由エネルギーに対応する物性を評価する手法が挙げられる [10]．本研究では，水の接触角を測定することでぬれ性を評価

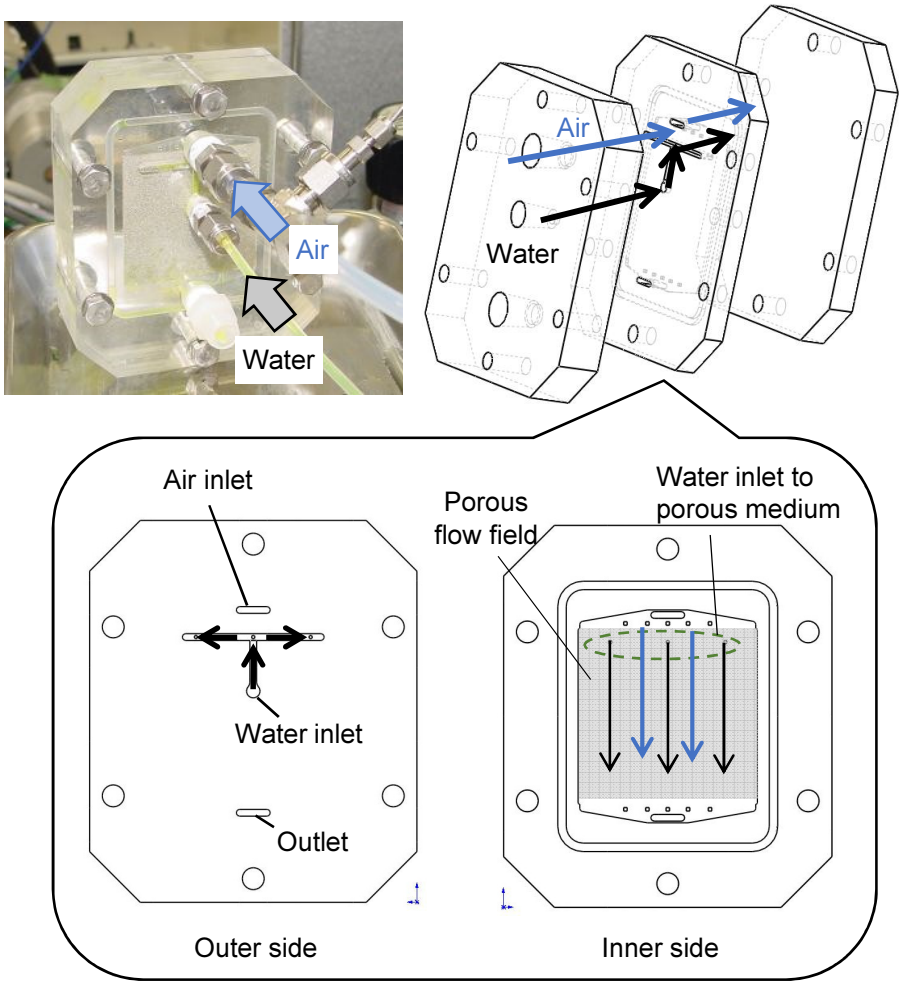


Fig. 3.5 Water distribution visualization cell

した．ただし，多孔質体を供試体とした場合はぬれ性によっては毛管力により細孔内に水が浸透してしまい，接触角が測定できない．このため，材質が同じ SUS316L の平板に多孔質体と同様の方法によりぬれ性を付与し，接触角を測定した．固体表面に形成された液滴に対して，接触角 θ と固体の表面張力 γ_s，液体の表面張力 γ_l，固体―液体の界面張力 γ_{sl} の関係は以下の Young の式で表される．

$$\gamma_s = \gamma_{sl} + \gamma_l \cos\theta \tag{3.1.1}$$

液滴が水の場合には，$0 < \theta < 90°$ を親水性，$90° < \theta < 180°$ を疎水性とされる．接触角の直接測定は液滴の曲率による誤差が含まれる．そのため，Fig. 3.6 に測定の概略を示すとおり，本研究では液滴法により接触角を測定した．まず，接触角計（共和界面科学，CA-D）のマイクロシリンジから約 2 mL の水を出してシリンジ先端に水球を保持する．試料台を上昇させ，液滴を試料に付着させた後，試料台を下げ，液滴と平板との接点と液滴の頂点

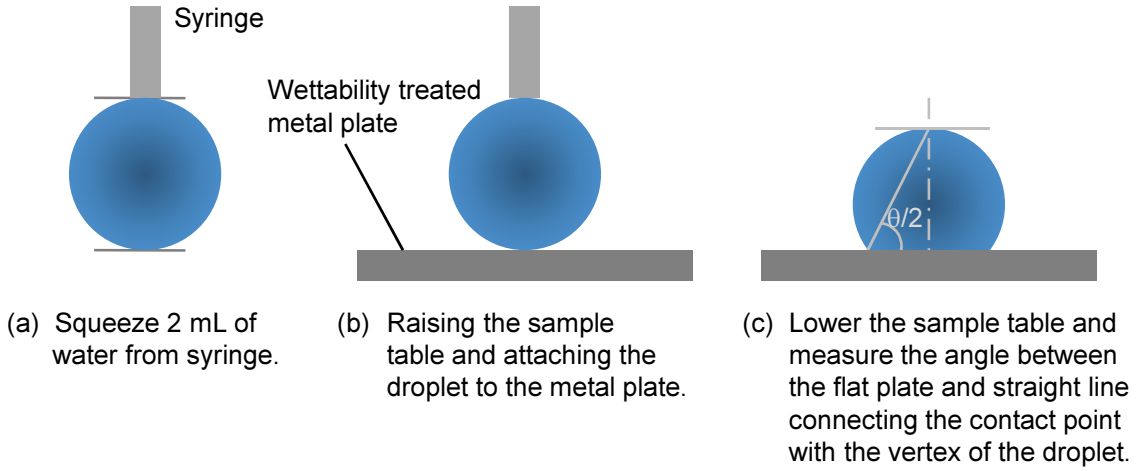


Fig. 3.6 Contact angle measurement

を結ぶ直線と，平板とのなす角を測定する．この角度を 2 倍することによって接触角が求められる．測定は複数回行い，平均値を用いた．

導電性測定方法

ぬれ処理により多孔質体表面に被膜が形成され，隣接するセル構造部材との接触電気抵抗が増大する可能性がある．発電試験では抵抗成分を補正することにより，被膜の有無にかかわらず評価が可能であることから，Fig. 3.7 に示す方法で，多孔質体の導電性測定を行った．多孔質体をカーボン板で挟み込み，その外側に電極を配置して 1 kHz の交流抵抗を測定した．さらに，カーボン板のみの抵抗測定を行い，多孔質体とカーボン板との間の接触電気抵抗を補正した．

細孔分布測定

本研究で使用した多孔質体は，呼び径が最大 600 μm であり，比較的大きな径を有することから，細孔分布は水銀圧入法により測定した．水銀圧入法では，サンプルを水銀に浸漬後加圧し，細孔中に侵入した水銀量と圧力から累積細孔容積と細孔径を測定する．細孔を円筒とみなした場合，加えられた圧力 p と水銀が侵入できる細孔径 D の間には Washburn の式より

$$D = -4\frac{\gamma \cos\theta}{p} \tag{3.1.2}$$

の関係がから細孔径を求めることができる．ここで，γ は水銀の表面張力，θ は水銀と細孔壁との接触角である．多孔質体試料を約 25 mm 幅に切断し，1 枚約 12 mm×25 mm の

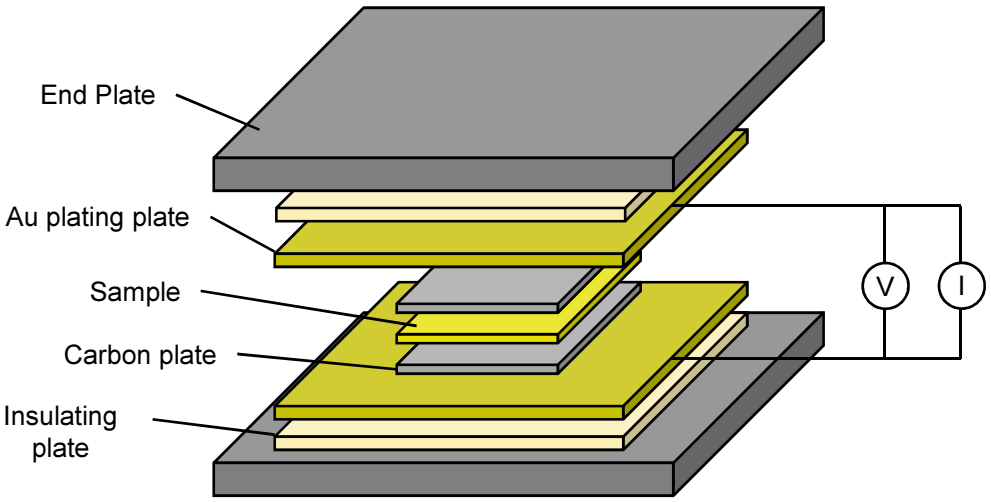


Fig. 3.7 Schematic diagram of electrical conductivity measurement

短冊片を作成して，測定装置（島津製作所，オートポア 9520）の標準セルに採り，初期圧約 1.4 kPa の条件で測定した．水銀パラメータは，水銀接触角 130.0°，水銀表面張力 485.0 dynes/cm に設定した．また，走査電子顕微鏡（日立ハイテクノロジーズ，S-3400N）により細孔を直接観察した．

ガス透過係数

多孔質体の評価の一つとして，多孔質体中のガスの通りやすさを示す指標となるガス透過係数 K が挙げられる．このガス透過係数は，多孔質体を通過するガスの圧力差 ΔP との関係として下記で表される．

$$K = \frac{\Delta P}{Lu\mu} \tag{3.1.3}$$

ここで， L はガスが通過する多孔質体の厚さ， u は多孔質体を流れるガスの空塔速度，μ は透過ガスの粘性係数である．従って，多孔質体のガス透過係数は，多孔質体に流れるガスの圧力差を測定すればよい．Fig. 3.8 にガス透過係数測定系の概略を示す．コンプレッサーから供給された空気を圧力調整器で減圧し，マスフローコントローラーで流量調整後にガス透過係数測定装置に供給した．装置に導入された空気は，周囲をガスケットで気密された多孔質体内部を通過し，大気圧に開放された出口に排出される．入口部での圧力と大気圧との差圧を測定することで，多孔質体を通過する前後の圧力差が得られる．本試験装置は多孔質体の面内方向と厚さ方向のガス透過係数を測定することが出来る．面内方向の測定にはリング状に加工した多孔質体を用い，厚さ方向の測定には円形に加工した多孔質体を用いた．試験は室温下で行い，乾燥空気を導入した．

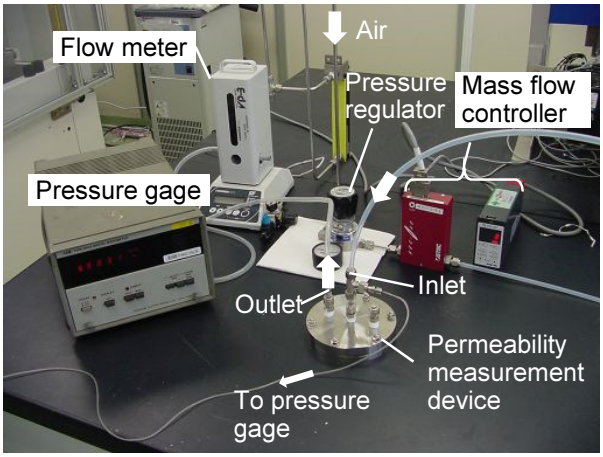


Fig. 3.8 Schematic diagram of gas permeability measurement

濡れ処理

高電流密度作動において，カソード側多孔質ガス流路内では電気化学反応により生成された水が飽和状態を超えると，凝縮水として滞留する場合がある．このため，多孔質流路内での流動は気体である反応ガスと，液体である水からなる気液二相流となる．凝縮水が細孔を閉塞した状態では，反応ガスの拡散が阻害されることから，濃度過電圧の影響により電圧の低下が懸念されるため，速やかな水の排出が望まれる．本研究では水管理の観点から，カソード側多孔質ガス流路にぬれ性を付与し，発電性能に与える影響を評価した．

検討したぬれ処理方法を Table 3.2 に示す．疎水化は 2 種類の表面処理剤，ダイキン工業の D-1，旭硝子の Cytop を用いた．どちらもフッ素系の溶液であり，GDL の疎水化にも利用されている．親水化は酸化チタン，UV オゾン，Au コートの 3 種類の処理方法を検討した．それぞれ，下記に示す方法でコーティングを行った．含浸処理では，処理前後の多孔質体の重量を測定することで，添着量を把握した．

疎水処理

1. D-1
   D-1 は PTFE の分散液からなり，精製水により希釈可能である．バット内で PTFE 濃度を 10 wt% となるように調整し，多孔質体に含浸させた．余分な水分を除去し，焼成炉で PTFE の融点である 327°C 以上で，かつ，分解温度である 390°C を超えない程度，約 350°C で 1 時間焼成をした．
2. Cytop
   Cytop は，アモルファスフッ素樹脂からなり，ポリマー末端にシランカップリング剤が付いているため，低温での焼成が可能である．濃度を 2% とした溶液を多孔質

Table 3.2 Surface wettability treatment of porous media

Wettability property	Item	Treatment method
Hydrophobic	PTFE dispersion (Daikin, D-1)	Impregnation and baking
	Amorphous fluorine resin (Asahi Glass, Cytop)	Impregnation and baking
Hydrophilic	Titanium tetraisopropoxide	Impregnation and baking
	UVO3	Irradiation
	Au	Sputtering / Plating

体に含浸させ，80°C で一時間程度乾燥させた後，200°C で 30 分焼成をした．

親水処理

1. テトラ-i-プロポキシチタン (TiO2)
   親水処理の一手段として，テトラ-i-プロポキシチタンを用いた．テトラ-i-プロポキシチタンは水により急速に加水分解することから，濃度の調整及び多孔質体への含浸は，窒素雰囲気下で行った．濃度の調整は，テトラ-i-プロポキシチタン溶液を無水エタノールで希釈した．この溶液を多孔質体に含浸後，大気保管することで，空気中の水分によりテトラ-i-プロポキシチタンが加水分解し，酸化チタン膜を形成する．
2. UV オゾン照射
   金属表面に UV 光を照射することで，金属表面の炭化物を分解除去し，清浄化すること，オゾンの生成・分解過程における強力な酸化作用によって有機化合物を除去するにより，本来金属が持っている親水性を利用するものである．処理は，オゾン雰囲気下で UV 光を約 30 分照射した．
3. Au コーティング
   Au コーティングは本来接触抵抗低減のための処理であるが，金属が持っている親水性を利用する．

発電評価における多孔質流路の濡れは，水が生成されるカソード側を変化させた．Fig. 3.9 に 2 種類のカソード側多孔質流路を示す．Fig. 3.9(a) は多孔質流路全域が一様な疎水または親水の濡れを付与したもので，50 mm 角の多孔質体 1 枚を用いた．流路の中でぬれを組み合わせる場合には，Fig. 3.9(b) に示したように，50 mm 角の多孔質流路をガス

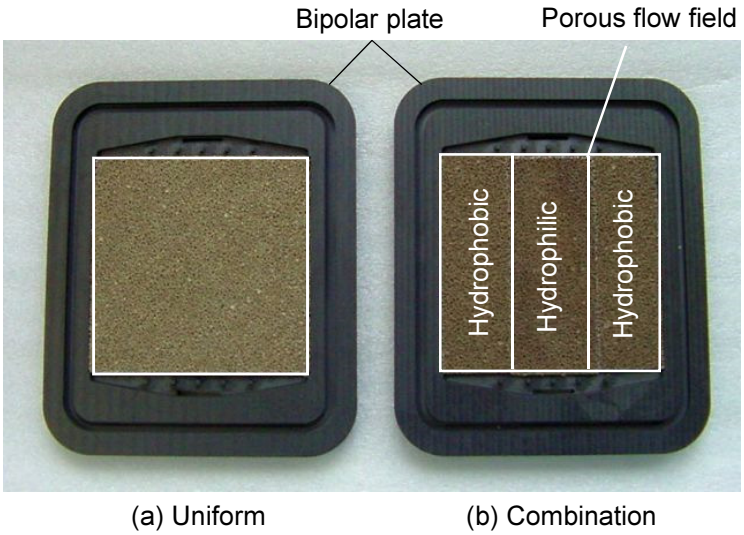


Fig. 3.9 Combination of wettability of porous flow field

の流れと平行方向に 3 分割し，それぞれにぬれ処理をした多孔質体を挿入した．理想的には，一枚の多孔質体で濡れの分布を備えられることであるが，本研究で検討した濡れ処理は湿式を含むため，多孔質体の毛管力により処理範囲の限定が難しいことから，分割した多孔質体を利用した．本研究で用いた多孔質体は，気孔率が 85% 以上あり，面内方向の流動抵抗が低いと考えられることから，分割した多孔質体の界面において気液二相流の流動に大きな影響はないと考えられる．セル端部は中心部に比べ，放熱の影響で温度が下がりやすくなり，水が凝縮しやすくなる．そのため，ぬれの配置としては，両サイドの壁面に水が集まることを低減するため，両サイドを疎水処理の多孔質流路を配置した．接触角測定や導電性測定の結果から疎水処理と親水処理それぞれ 1 種類のコーティング剤を選定し発電試験に供した．一方，アノード側多孔質流路は，Au コーティングの多孔質体を用いたことから親水性である．

電気化学インピーダンス法による抵抗測定

燃料電池の抵抗成分の評価には電気化学インピーダンス法（Electrochemical impedance spectrometry: EIS）を適用した．直流回路の電気抵抗測定にはオームの法則より電流と電圧の関係から抵抗が得られる．しかしながら燃料電池では，反応ガスの供給に伴う拡散抵抗，電極での反応に伴う反応抵抗，プロトンの移動など様々な抵抗が存在するとともに，ケーブルのインダクタンスや電気二重層による容量成分を持つ事から直流法では詳細な評価は難しい [11, 12]．したがって，燃料電池のような電気化学システムでは，直流による抵抗測定の代わりに交流インピーダンス法による評価が行われる．EIS の利点は，時間

変化に対する系の応答を調べることができる点であり，発電中のセルに交流電圧を付加し，作動状態で電気化学反応に影響を及ぼす抵抗成分や容量成分を評価することができる．EIS は，時間領域のすべての物理量をフーリエ変換により周波数の関数として表した周波数領域で行う．燃料電池への入力信号を $i(t)$，出力信号を $v(t)$ とすると，両者の関係は次のような畳み込み積分で表すことができる [13].

$$V(t) = \int_0^t z(t-\tau)i(\tau)d\tau \tag{3.1.4}$$

ここで，$z(t)$ はシステムのインパルス応答関数で，インパルス関数が入力された時の応答である．上式をフーリエ変換により周波数領域での形に書き直すと次式で表される．

$$V(\omega) = Z(\omega)I(\omega) \tag{3.1.5}$$

ここで，I (ω)，V (ω) はそれぞれ $i(t)$，$v(t)$ の周波数領域での変数に対応し，Z (ω) はシステムの伝達関数であり，入力が電流，出力が電圧の場合にはセルのインピーダンスに対応する．この式で表されるインピーダンスは複素数の形をしており，表記法として以下の 3 つがある．

1. 複素平面上で横軸に実数成分 Z’，縦軸に虚数成分-Z’’ を示すナイキスト線図
2. 横軸に周波数の対数，縦軸にインピーダンスの絶対値の対数および位相差を示すボード線図
3. 横軸に周波数の対数，縦軸にインピーダンスの実数成分と虚数成分を示す線図

燃料電池で考慮すべき抵抗成分としては，オーム抵抗，電荷移動抵抗，物質拡散抵抗が挙げられる．オーム抵抗は電子やイオンがセル部材や界面を移動することによるものであり，反応や濃度に依存しない．このため，交流を重畳しても位相変化を見せない．Nyquist 線図では円弧の実数軸との切片で最も虚数軸に近い切片で表される．測定により得られたインピーダンスに対して，抵抗や容量からなる等価回路によって燃料電池内の抵抗成分を分離することが可能である．ここで用いる成分は抵抗，容量，インダクタンスが基本的であるが，CPE (Constant phase element)，ワールブルグインピーダンスなども用いられる．高電流密度で作動させる条件では反応ガスの拡散が電極での反応に追いつかなくなり，物質輸送が反応に支配的になる．これが物質拡散抵抗である．拡散は比較的遅い現象であり，インピーダンス解析では電荷移動抵抗よりも低周波側に円弧が現れる．

電気化学インピーダンスの測定には，インピーダンスメータ（横河電機 WT1600FC）を用いた．測定は，各電流密度に対して 0.1 Hz～20 kHz の交流周波数の範囲で，負荷電流に対して 10% の電流を重畳して測定を行った．実験により得られたデータから等価回路

を構成し，フィッティングソフト（ZView）を用いてフィッティングし，各種抵抗の分離をした．

発電試験

発電試験は Table 3.3 に示す条件で電流-電圧特性試験，酸化剤利用率特性試験，交流インピーダンス測定を行った．発電セルは，様々な発電条件下でセル温度を 80°C 程度に保つため，恒温槽内に設置するとともに，温度制御をした冷却水を循環させた．燃料は純度 99.99% の純水素を燃料利用率 80% で供給し，酸化剤は空気を酸化剤利用率 40% で供給した．燃料ガスおよび酸化剤ガス共に加湿部を経由し，湿度を調整して発電セルに供給した．

まず，冷却水を昇温しながら冷却セルに循環させ，セル温度を 80°C まで昇温した．併せて，セル温度を超えない条件でバブラを昇温し N_2 をセルにパージした．セル温度が 80°C に達した後，アノード流路に水素を，カソード流路に空気を供給し，開回路電圧（Open circuit voltage: OCV）が 1.0 V 前後であることを確認した．そして，電流密度を 0.1 A/cm^2 刻みで 1.0 A/cm^2 まで往復させるウォームアップを行った後，特性を測定した．セル温度は電流密度によらず 80°C に保つように，冷却水流量は一定のままで冷却水温度を制御した．OCV から電流密度 0.2 A/cm^2 までは電流密度 0.2 A/cm^2 のガス流量とし，これ以上の電流密度では，燃料利用率と酸化剤利用率がそれぞれ 80%，40%，即ちストイキ比がそれぞれ 1.25，2.5 となるように反応ガスを供給した．各電流密度に設定変更後 5 分間保持し，セル電圧や抵抗といった各種測定値は一定の間隔で保存されるデータロガーにより保存され，最後の 1 分間の平均値を用いて評価した．

酸化剤利用率特性試験では，電流密度を一定に保った状態で燃料利用率を 80% に固定し，酸化剤利用率を 30〜70% まで 10% 毎に酸化剤流量を変化させて測定した．本試験でも設定変更後 5 分間保持し，最後の 1 分間の平均値を用いて評価した．

Table 3.3 Experimental conditions

Cell temperature	80°C
Fuel, Utilization ratio	H2, 80%
Oxidant, Utilization ratio	Air(O2), 40%
Humidity of fuel gas	100%
Humidity of Oxidant gas	100%

3.2 結果と考察

3.2.1 電池の基本特性評価

接触角

固体上のぬれの評価として，水の接触角を測定した結果を Fig. 3.10 に示す．ここで，接触角の目標値は，疎水に対しては GDL と同等の 110° 以上とした．親水化については，疎水と比較できる程度の親水化として 80° 以下とした．ぬれ処理をしたサンプルに加え，ベースとなるぬれ処理をしていない無垢な SUS316L の平板も測定した結果，接触角は約 80° を得た．疎水処理である D-1 を処理したプレートの接触角は 124.9°，Cytop を処理したプレートの接触角は 113.9° であった．どちらもフッ素系の溶剤であり，PTFE の接触角である 114° と同等であり，目標としていた接触角が得られたことから，どちらを発電試験に用いてもよいと判断した．

一方，親水処理では，酸化チタン（TiO_2）処理をしたプレートの接触角は 71.3° であり，目標を達成できた．しかしながら UV オゾン（UV O_3）処理をしたプレートの接触角は 101.9° であり，親水化処理の効果が確認できなかった．この原因として，オゾン雰囲気下で UV 光を照射した直後は表面エネルギーの高い状態となり，すなわち拡張ぬれの状態となり超親水を示すが，時間が経過すると徐々に表面エネルギーが低下してしまった可能性が考えられる．

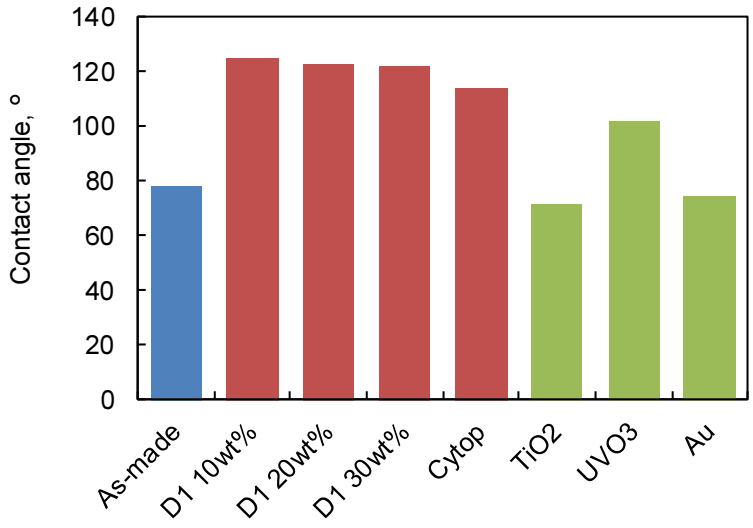


Fig. 3.10 The contact angle was measured by wettability treated SUS316L flat plate.

導電性

Fig. 3.11 に多孔質体の厚さ方向の導電性測定結果を示す．項目名に Au が付記されているものは，基材に導電性処理を施した後にぬれ処理を行った供試体で，それ以外は基材となる SUS316L の多孔質体にぬれ処理を行った結果である．基材である SUS316L の多孔質体の導電性に比べ，ぬれ処理を施した D-1，Cytop，酸化チタンは導電性が悪化した．UV オゾン処理は，オゾン中での UV 照射であるため，導電性の変化はほとんど確認されなかった．導電性が悪化した 3 種類では，ぬれ処理により多孔質体の表面に被膜が形成されるためと考えられるが，その一方で，基材に導電性処理を施すと，ぬれ処理の有無にかかわらず抵抗が大幅に低減する結果が得られた．

この原因を調査するため，SEM による多孔質体表面の観察を行った．基材を含め，それぞれのぬれ処理を行った多孔質体の状態を Fig. 3.12 に示す．疎水処理は，多孔質体の骨格部全体を被覆するのではなく，島状に疎水剤が付着している様子が分かる．また，親水処理は疎水処理に比べて多くの部分が被覆されているようにみえるが，更に拡大すると親水剤と考えられる層がひび割れをしている様子も観察された．これより，ぬれ処理を行っても，多孔質体の骨格部分が全て被覆されるわけではないことから，基材の導電性が大きく影響したと考えられる．

発電性能に与える影響を低減するため，基材の抵抗を低減することも課題であるが，ぬれ処理をすると 4～10 倍程度抵抗が増加することから，基材の抵抗に影響が少ないぬれ処理方法を選択する必要がある．疎水処理は多孔質基材の導電性処理の有無で基材に対する抵抗増大比率が多少異なるが，D-1 および Cytop の傾向はほぼ同等と判断できることから，発電評価には抵抗の小さい Cytop が適していると判断した．

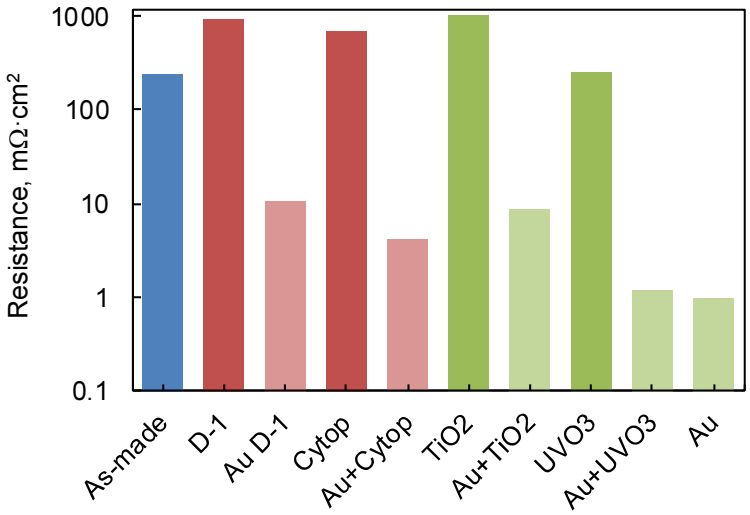


Fig. 3.11 Bulk resistances of porous media

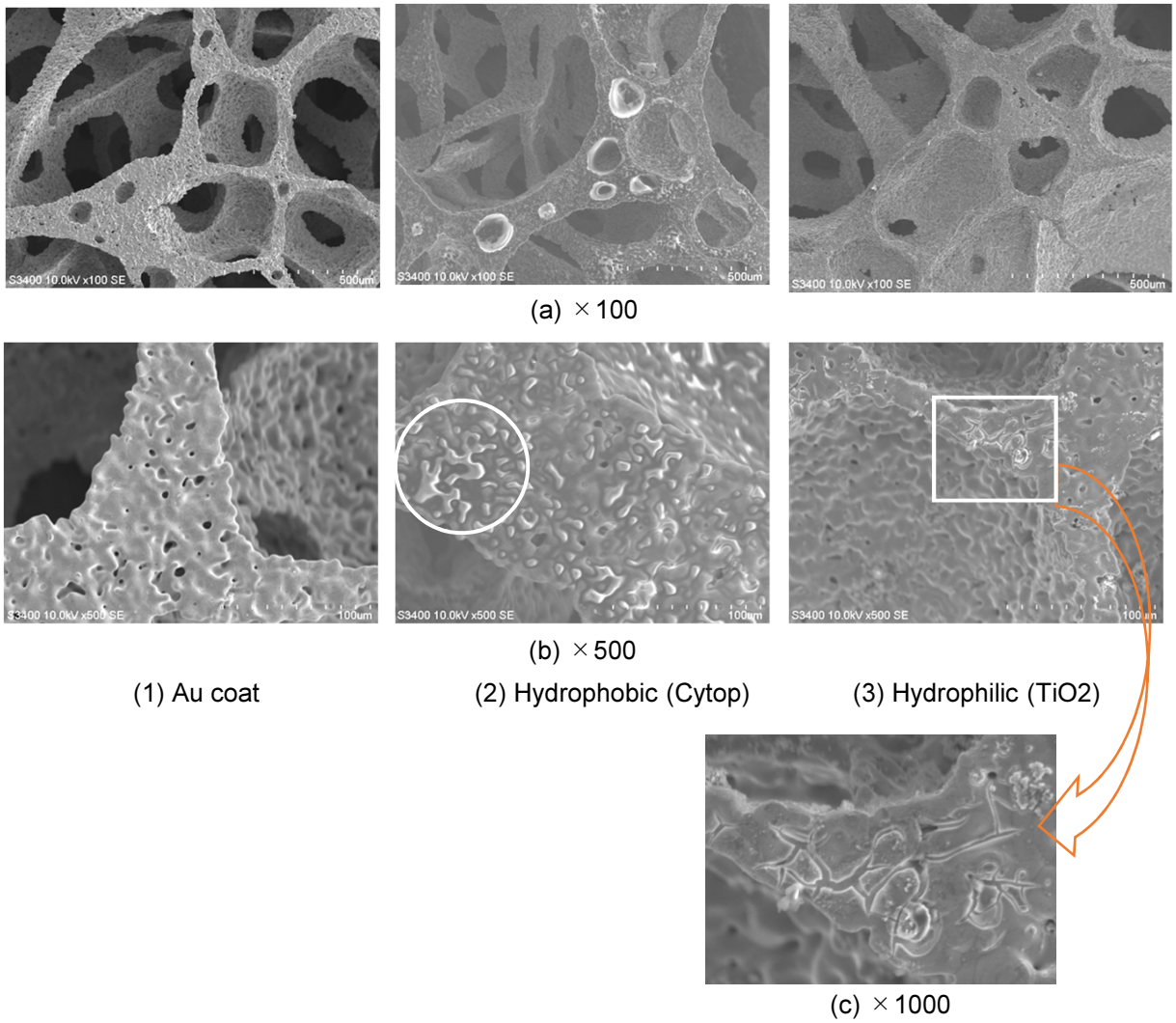


Fig. 3.12 Surface images of porous media

細孔分布

Fig. 3.13 に多孔質体の細孔分布測定を示す．Fig. 3.13(a) は細孔径の測定範囲全体を，(b) は 0.001～0.1 μm，(c) は 1～100 μm の範囲の拡大図である．ぬれ処理をしていない基材は，250 μm 付近にモード径を持つ．多孔質体の仕様に対して，モード径が小さく出ているが，水銀圧入法による細孔径の測定限界が 500 μm であるため，これ以上の大きな径は表面粗さと判断されてしまうためである．

テトラ-i-プロポキシチタンを金属多孔質体に含浸させ，空気中に保管すると空気中の水分により多孔質体の金属表面に酸化チタンが析出する．この析出物が金属多孔質体の細孔分布に影響を与えないか判断するため，酸化チタンについては 2 種類の濃度の細孔分布を取得した．濃度が 28% では，モード径は基材とほぼ同じものの，微分細孔容積が減少し

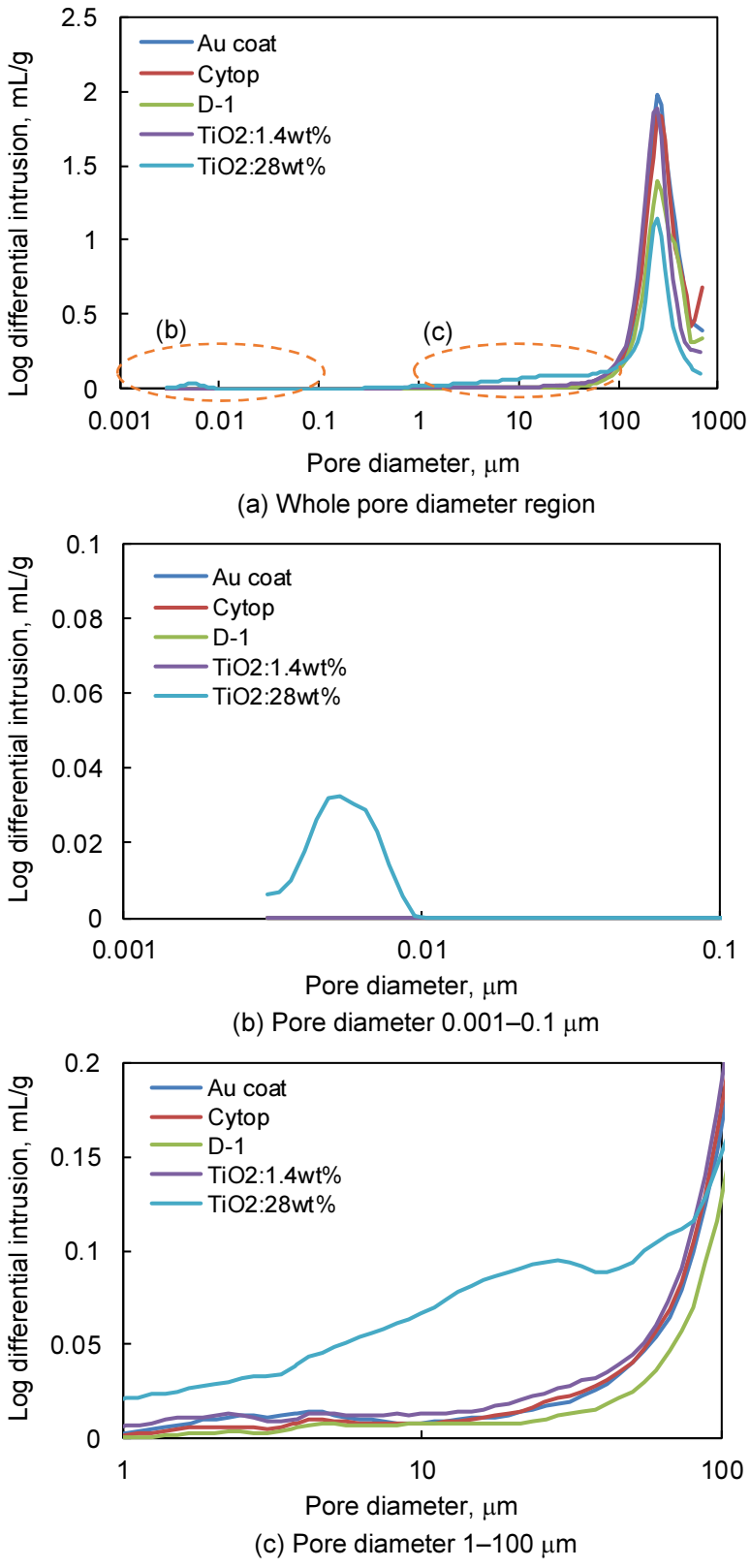


Fig. 3.13 Pore size distributions of porous media

ていることが分かる．その一方で，細孔直径 0.1～100 μm の範囲では，基材に比べ濃度 28% の微分細孔容積が増加している．これは，テトラ-i-プロポキシチタン濃度が濃いことから金属多孔質体の骨格部に析出した酸化チタン量も多くなったためと考えられる．析出物は粉末状であり，基材のモード径付近の微分細孔容積が小さくなった代わりに，粉末からなる小さな細孔容積が多くなったためと考えられる．この状態では細孔構造も変化してしまい，発電試験結果におけるぬれ性の影響が正しく得られない可能性がある．酸化チタン濃度を 1.4% とした場合には，基材とほぼ同じ細孔径分布が得られ，ぬれ処理による細孔分布への影響は無視できると考えられる．また，疎水処理である Cytop も基材とほぼ同じ細孔分布が得られた．

気液流動可視化試験

Fig. 3.14 は，可視化セルによる気液流動の様子を示す．Fig. 3.14(a) は気液流動可視化時のセルであり，Fig. 3.14(b)～(d) は各ぬれ処理による気液流動状態を示す．Fig. 3.14(b) に示す一様疎水では，模擬生成水が主に多孔質体の表面を流動していく様子が観察された．セルの構成上，模擬生成水は局所的に供給する構造となったが，模擬生成水は多孔質体全体に拡散することはなく，多孔質体表面の大きな径を選択的に閉塞させながら下流に向かい，筋状の流路を形成した．一度このような流路が形成されると，それ以降ほぼ同じ個所を水が流れる．一方，Fig. 3.14(c) に示す一様親水では，模擬生成水は毛管力により多孔質体内部に流入し，主に多孔質体の内部を流れて流路全域に拡散していることが観察された．Fig. 3.14(d) に示す疎水と親水の組み合わせでは，同様の理由で親水部で水が流れやすくなるため，親水部が配置された中央部での流動が観察された．このように，ぬれ性付与により気液流動に大きな違いがあることが判明した．

3.2.2　電池性能計測結果

電流-電圧特性

前節の物性評価より，疎水処理は Cytop を，親水処理は Au コーティングを選択し，発電試験を行った．また，導電性測定結果より，ぬれ処理の方法により多孔質流路の導電性が異なることが明らかになった．発電試験においてもぬれ処理の方法により抵抗過電圧が異なり発電特性に差が生じ，ぬれ性が正しく評価できない．そのため，本節のセル電圧や出力密度は抵抗成分を補正した結果で評価した．Fig. 3.15(a) に電流-電圧特性を，Fig. 3.15(b) に電流-出力特性を示す．限界電流密度は，疎水処理が 1.8 A/cm^2 であり，その他は 1.9 A/cm^2 であった．低電流密度域では生成水量が少なく，ぬれの違いが発電特性にほとんど影響を与えないことが分かる．電流密度が 1.6 A/cm^2 以上になると，拡散抵抗を

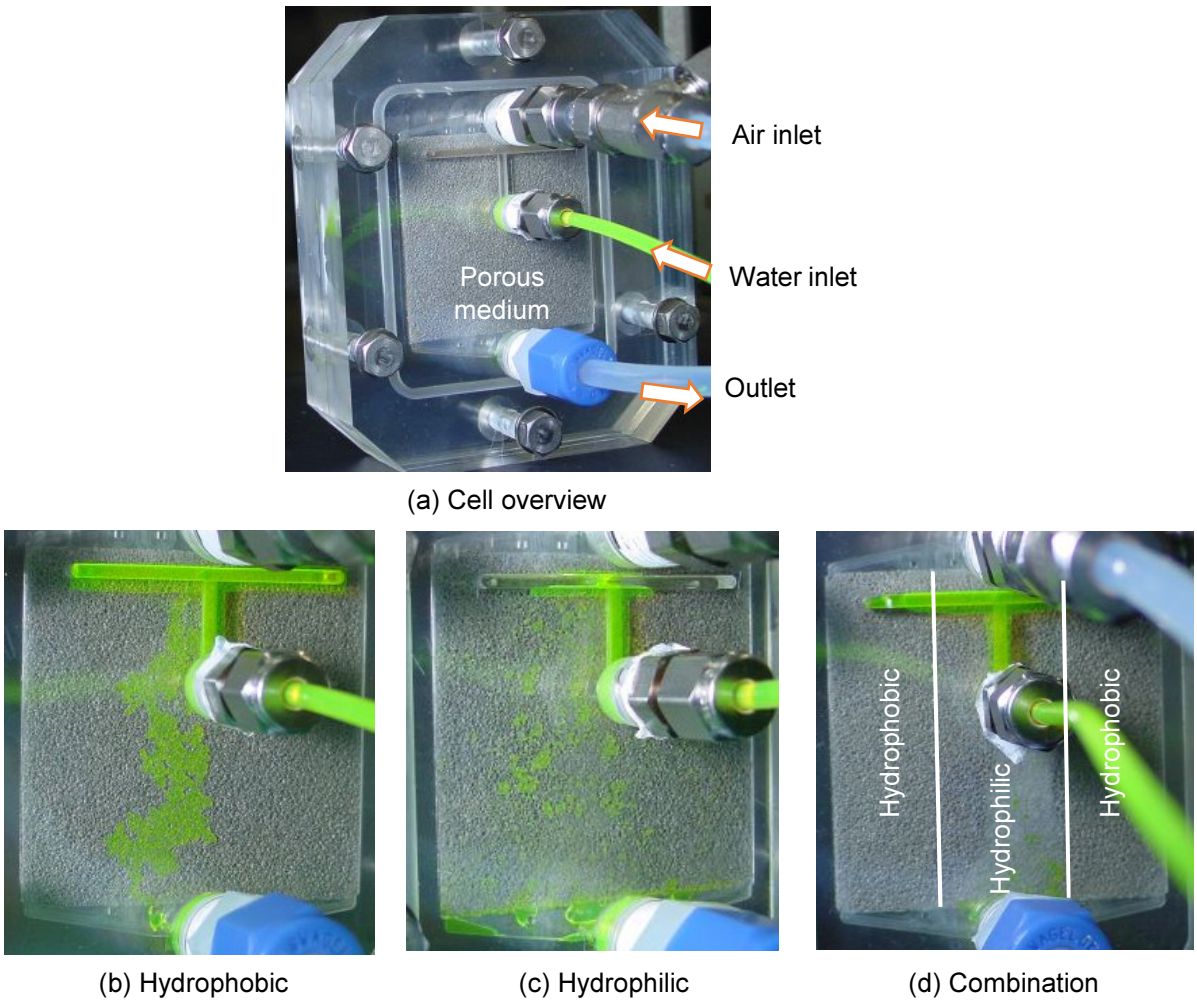
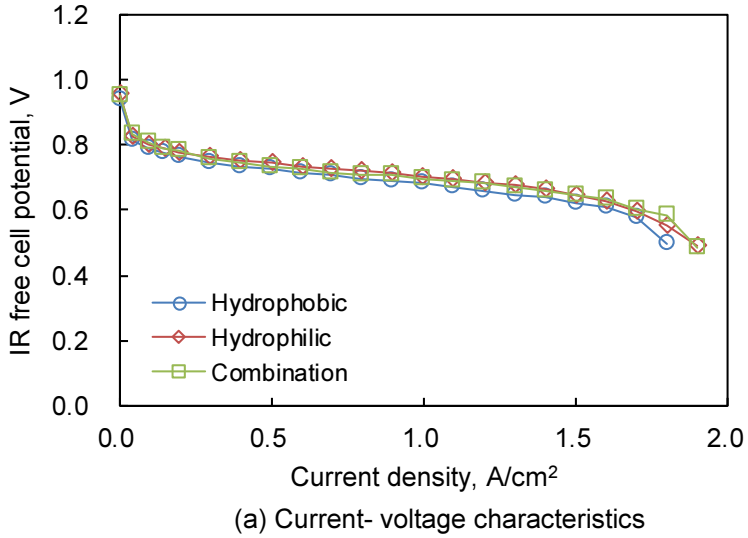
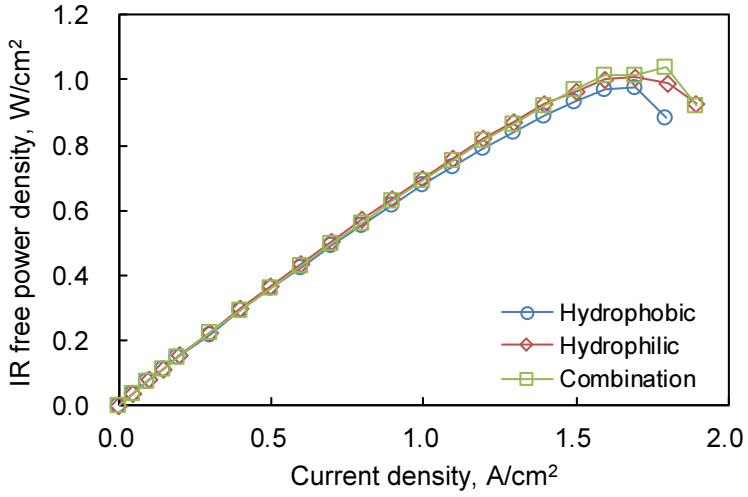


Fig. 3.14 Water distributions in porous media at visualization cell

示す濃度過電圧の影響で，電圧の低下が大きくなる．この領域の出力特性を見ると，出力の高い順にぬれの組合せは，コンビネーション，親水処理，疎水処理となる結果が得られた．コンビネーションが最も発電特性が良好となったのは，生成水量が増加する高電流密度域では，疎水部で凝縮水は多孔質体内に流入できないため，ガスの拡散性が確保できること，親水部では GDL から移動してきた生成水と，疎水部に吸収されなかった生成水を速やかに多孔質体内へ吸収することで，電極近傍の凝縮水を移動させることができたと考えられる．この結果，濃度過電圧を低減できたため，出力の向上が可能になったと考えられる．本研究では，多孔質流路を大きく 3 分割した濡れ性構造で試験をしたが，より細かい分割で適切なぬれ性を制御することで更なる出力向上が期待できる．



(a) Current- voltage characteristics

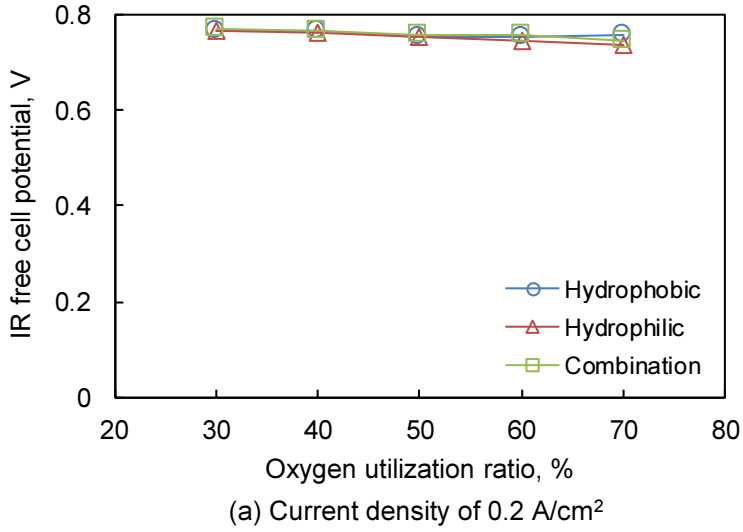


(b) Current density-power density characteristics

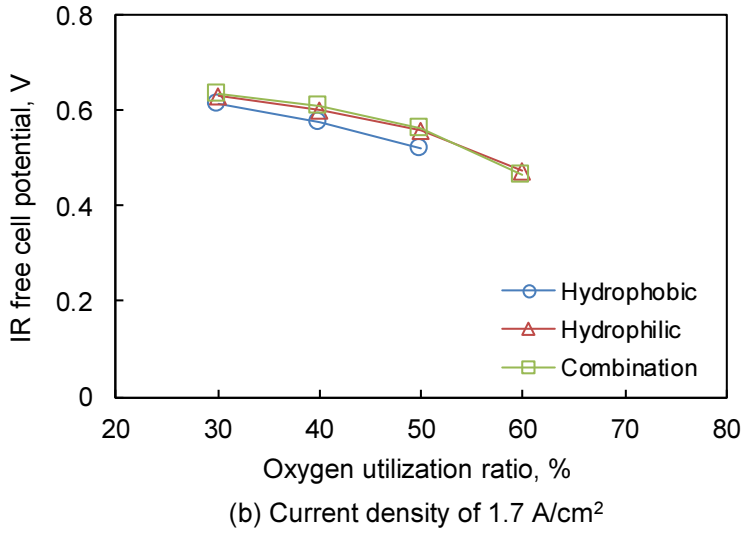
Fig. 3.15 Polarization characteristics of wettability treated porous flow field

酸化剤利用率特性

濃度過電圧を評価するために，酸化剤利用率特性を Fig. 3.16 に示す．Fig. 3.16(a) が低電流密度である電流密度 0.2 A/cm^2 で，Fig. 3.16(b) が高電流密度である 1.7 A/cm^2 の結果である．低電流密度では，酸化剤利用率が高くなる条件，即ち，空気流量が減少する条件においていずれの流路に対しても電圧の低下がわずかである．これは，前節でも述べた通り水の生成量が少ないことから，酸化剤利用率が高くなる条件でもガス拡散を阻害する要因がないためと考えられる．一方，高電流密度になると生成水が増加するため，セル内で飽和となり凝縮し，電極から GDL，セパレータに亘り滞留してしまう可能性が考えられる．このような状態では，酸化剤利用率を高くした場合に空気流量が減少してしまうた



(a) Current density of 0.2 A/cm²



(b) Current density of 1.7 A/cm²

Fig. 3.16 Reactant gas utilization characteristics of wettability treated porous flow field

め，高電流密度で発電するための反応に酸化剤ガスの供給が間に合わなくなってしまうため，電圧が低下してしまうと考えられる．

高電流密度では，親水処理とコンビネーションの特性は概ね同等であるが，疎水処理が全利用率に亘り電圧が低い結果が得られた．さらに，疎水処理は他の 2 つの処理に比べ酸化剤利用率が 50% までに制限された．親水処理とコンビネーションでは，電極から GDL へ移動してきた凝縮水を多孔質流路内に取り込むことができるため，多孔質流路と GDL との界面部分における酸化剤の拡散は阻害されないと考えられる．疎水処理の場合は気液流動可視化で明らかになったように，電極から GDL へ移動してきた凝縮水を多孔質流路内に取り込むことができないため，多孔質流路と GDL との界面部分を流動すると考えら

れる．多孔質流路内は凝縮水が流入しないため，多孔質体の面方向に対しては酸化剤の拡散は阻害されないが，セルの厚さ方向の拡散は凝縮水により阻害されてしまった結果と考えられる．

多孔質体の細孔分布

本章の流路構造で使用した 2 種類の多孔質体の水銀圧入法で得られた細孔径分布を Fig. 3.17 に示す．Fig. 3.17(a) は発泡金属で，細孔径約 200 μm 付近に一つのピークを持つ構造であり，Fig. 3.17(b) は焼結金属で，細孔径約 30 μm と 150 μm 付近に 2 つのピークを持つ構造である．ここで，多孔質体の細孔径分布において 1 つのピークを示す多孔質流路を一元細孔（mono-porous）多孔質流路と呼び，2 つのピークを持つ多孔質流路を二元細孔（bi-porous）多孔質流路と呼ぶこととする．

Fig. 3.18 に平面方向からの SEM 観察結果を示す．一元細孔多孔質体は金属の骨格が細孔を形成し，二元細孔多孔質体は金属粉末の凝集体が細孔を形成する様子が見られ，製造方法独特の構造となっていることが確認できる．

多孔質体のガス透過性評価

一元細孔多孔質体と二元細孔多孔質体の空気の面内透過性を Fig. 3.19 に示す．同じ圧力において，一元細孔多孔質体の方が空気流量が多くなる．空気の透過率は，一元細孔多孔質体が 5.95×10^{-11} m^2，二元細孔多孔質体が 5.29×10^{-11} m^2 であり，一元細孔多孔質体の方がガス透過性が若干高いことがわかる．Fig. 3.18 からも一元細孔多孔質体は気孔径の割合が二元細孔多孔質体より多く見えることから，面内方向は空気が通りやすいと考えられる．

発電性能評価

Fig. 3.20 に反応ガスを相対湿度 100% で供給した条件における 5 種の流路構造に対する電流-電圧特性と電流-出力特性を示す．それぞれのプロットは，作動パラメータ変更後 5 分間保持し，最後の 1 分間の平均値を示す．いずれの流路においても電流密度 0.5 A/cm^2 以下では，ほぼ同じ傾向を示すが，0.5 A/cm^2 以上では流路構造による差が明確となった．サーペンタイン流路の電圧低下が大きく，最大出力密度は 5 種の流路のうち最小の 0.66 W/cm^2 であった．直線流路はサーペンタインよりも高い電圧を示していたが，電流密度 1.5 A/cm^2 以上で急激な低下を示した．グリッド流路と一元細孔多孔質流路はほぼ同等の傾向を示した．二元細孔多孔質流路は高電流密度まで高い電圧であり，最大出力は電流密度 1.9 A/cm^2 で 0.93 W/cm^2 を示した．これより，二元細孔多孔質流路は，サー

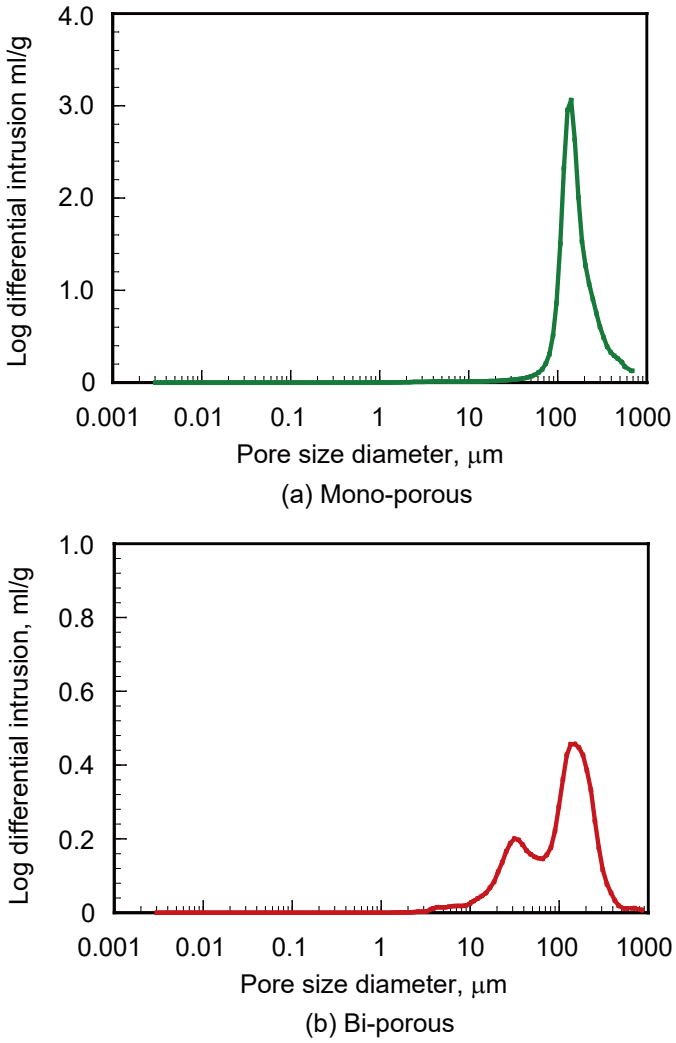
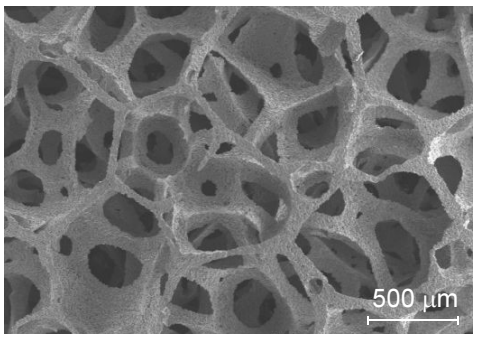


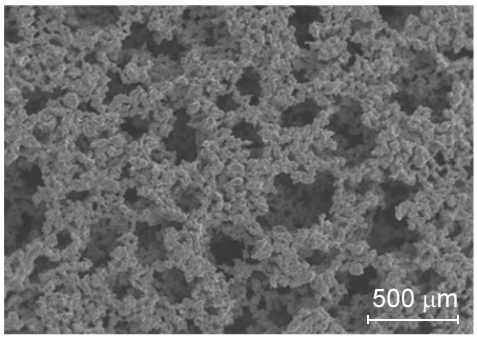
Fig. 3.17 Pore size distribution of porous media from mercury intrusion method.

ペンタイン流路に比べ約 1.4 倍の高い出力密度が得られた．これらの結果より，多孔質流路，特に二元細孔多孔質流路は高電流密度作動の PEM FC 流路に適した構造といえる．相対湿度が比較的高い条件のガスで作動される PEM FC の場合，反応により生成される水により，セル内は容易に飽和状態となる．このような条件では，電極や GDL，流路において多量の凝縮水が発生する．この凝縮水は反応ガスの拡散を阻害し，電圧の低下を引き起こす．このため，出力密度を高くするためには，高電流密度における作動でも反応ガスの拡散を阻害しないよう水の流れを制御しなければならない．二元細孔多孔質流路は，水が多く生成される高電流密度おいて高いガス拡散性を備えていることが明らかとなった．

Fig. 3.21 は，酸素のストイキ比に対してセル電圧をプロットした図を示す．それぞれ電流密度は，Fig. 3.21(a) が 0.5，(b) が 1.0，(c) が 1.3，(d) が 1.5 A/cm^2 である．ストイ



(a) Mono-porous



(b) Bi-porous

Fig. 3.18 Morphologies of porous media.

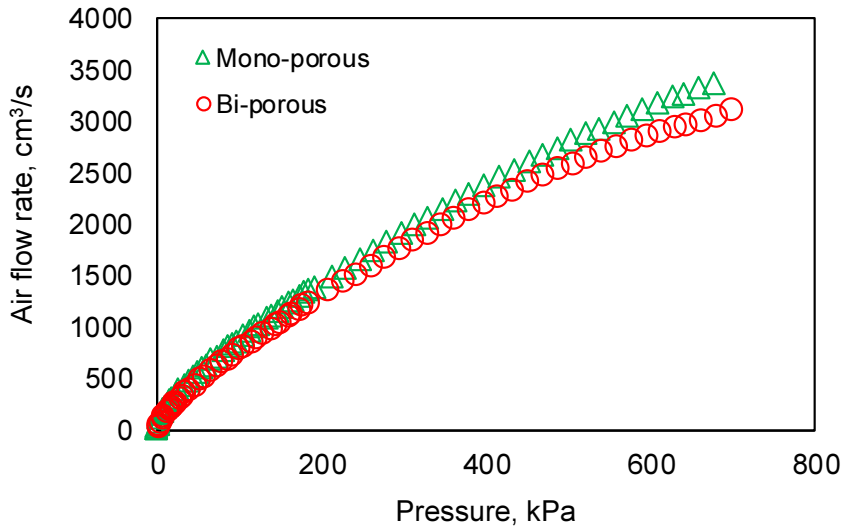


Fig. 3.19 Air permeability of porous media

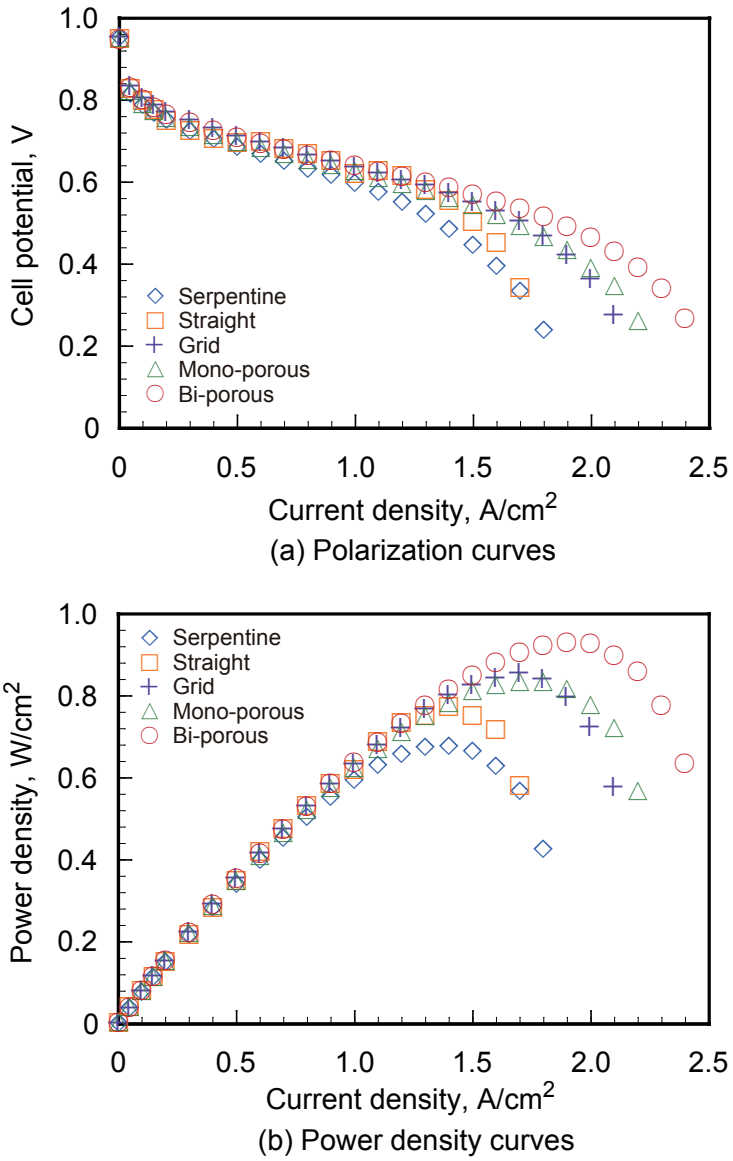


Fig. 3.20 Polarization characteristics

キ比が小さくなり，理論量論比に近くなるほど空気の流量は低下する．すなわち，濃度過電圧の影響が大きく表れることから，ガス拡散性を評価する指標となる．電流密度 0.5 A/cm^2 では，直線流路以外はストイキ比が小さくなっても電圧の低下が小さい．これは，生成水の量も少ないことから，水によるガス拡散阻害の影響が小さく，低ストイキ比まで高い電圧が維持できたためである．しかしながら，直線流路ではストイキ比 1.7 で電圧が低下し，1.4 では電圧低下により作動はできなかった．直線流路は流路本数が多く，空気流量が少ない低電流密度，低ストイキ比条件では，流路一本あたりに流れる空気流量が少なくなり，偏流が生じやすいことによるものである．電流密度が高くなるにつれ，流路構

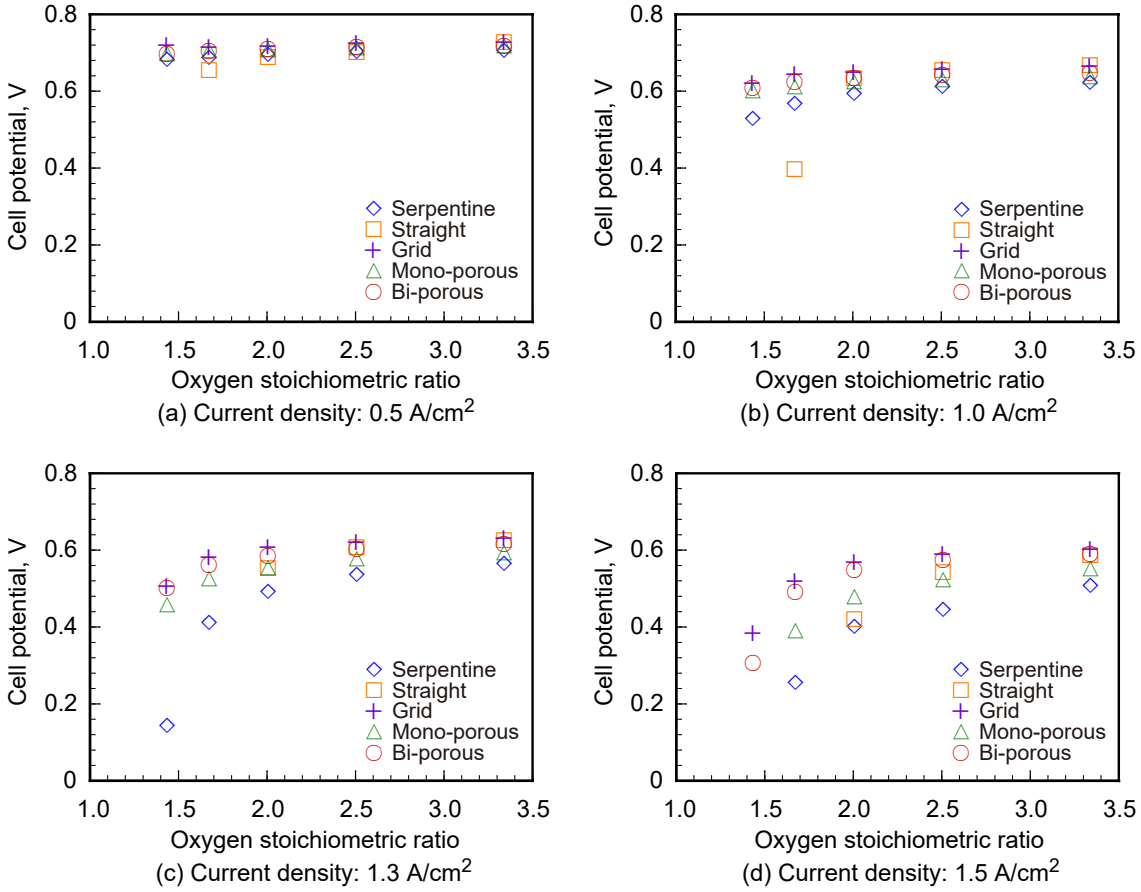


Fig. 3.21 Cell potential characteristics with different oxygen stoichiometric ratio at 100%RH

造による違いは顕著になった．サーペンタイン流路は，電流密度 1.0 A/cm^2 以上では，ストイキ比が低くなると電圧が低下した．直線流路は，電流密度 1.3 A/cm^2 において，ストイキ比 2.0 以下で電圧低下が著しく作動は困難であった．グリッド流路と二元細孔多孔質流路はほぼ同じ傾向を示し，最も電圧低下が小さい流路であった．本実験より，グリッド流路は電流密度 1.5 A/cm^2 までは二元細孔多孔質流路と同様に水管理特性が優れているといえる．この傾向は Fig. 3.20 の特性とも共通しているものであるが，電流密度 1.5 A/cm^2 以上では二元細孔多孔質流路のほうの電圧が高くなることから，より高電流密度に適しているといえる．同一の条件において，一元細孔多孔質流路は二元細孔多孔質流路より電圧が低くなる傾向がある．一元細孔多孔質流路は，Fig. 3.17(a) に示したように細孔径分布に単一のピークを示す細孔構造であることから，高電流密度で発生する凝縮水は一様に細孔を水で満たし，ガスの拡散を阻害するためと考えられる．一方，二元細孔多孔質流路は Fig. 3.17(b) に示したように，細孔径が広い範囲にわたり分布していることから，水は毛管力により小さな細孔へ移動し，空気は比較的大きな細孔を流動できるためと考えられる．

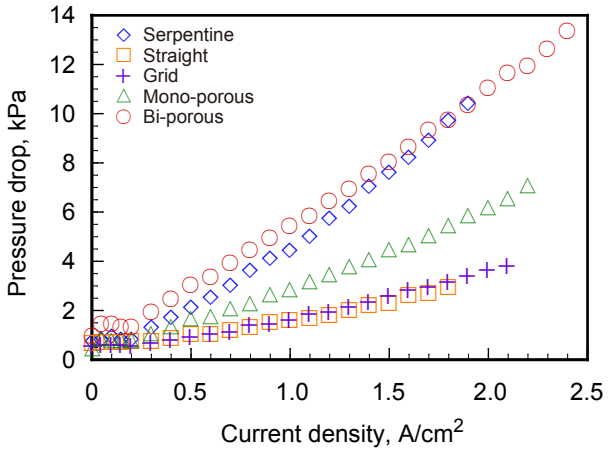
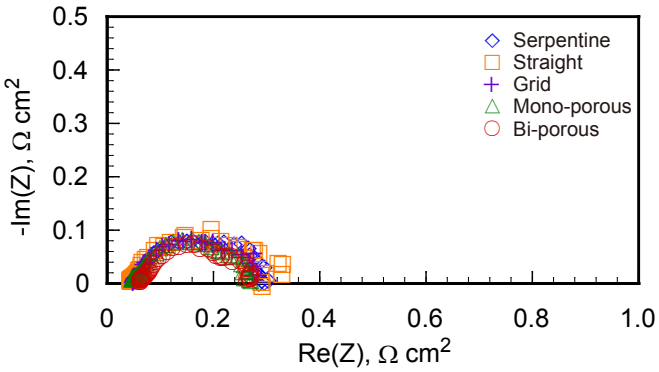


Fig. 3.22 Pressure drop at cathode flow field at 100%RH

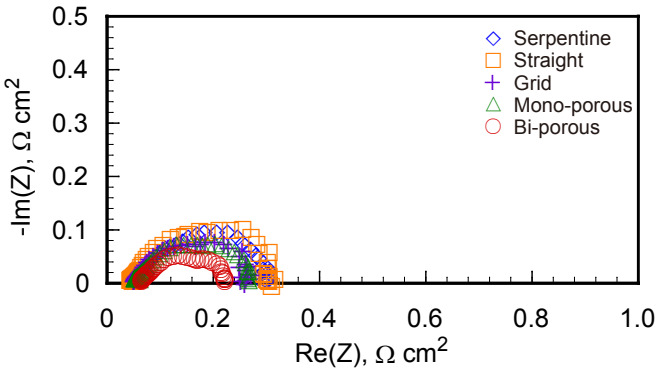
Fig. 3.22 は電流密度に対する各流路のカソード側圧力損失を示す．本実験では，電流密度 0.2 A/cm^2 以上で定ストイキ比により実験を行ったことから，電流密度が増加するに従い，空気流量も増加するため，圧力損失が増加する．直線流路とグリッド流路は，ほぼ同じ圧力損失の傾向を示し，最も低くなった．電流密度 1.0 A/cm^2 で圧力損失を比較すると，直線流路とグリッド流路は役 1.6 kPa であるのに対して，一元細孔多孔質流路が 2.8 kPa，サーペンタイン流路が 4.5 kPa，そして最も高くなったのが，二元細孔多孔質流路で 5.5 kPa となった．圧力損失が高くなることは，補機動力の増大やシールや MEA の信頼性低下につながることから好ましくないが，多孔質流路に対しては，気孔径を大きくしたり，流路を形成するなどの方法により圧力損失が低減できる見込みである．

3.2.3　電気化学インピーダンス法による内部抵抗評価

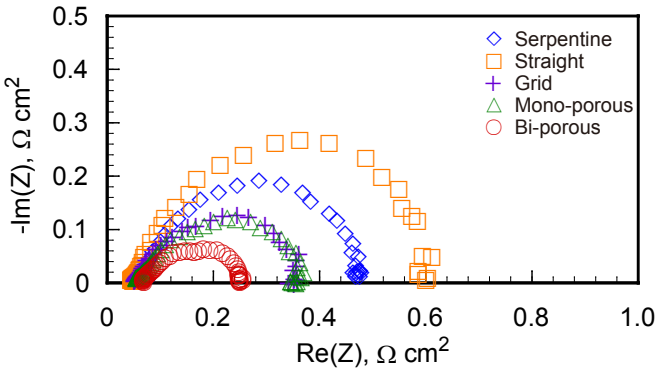
Fig. 3.23 に相対湿度 100% で空気を供給した条件におけるナイキスト線図を示す．横軸はインピーダンスの実部，縦軸は虚部である．Fig. 3.23(a) は電流密度 0.5，(b) は 1.0，(c) は 1.5 A/cm^2 におけるスペクトルを示す．Fig. 3.23(a) では，スペクトルの半円はほぼ重なっており，流路による違いはほとんど見られない．一方，電流密度を増加させた Fig. 3.23(b) では，低周波数側の円弧に違いが表れ，より高電流密度である Fig. 3.23(c) ではさらに明確になった．全体の傾向として電流密度が高くなる条件になると円弧が拡大していく．その中で，二元細孔多孔質流路の円弧は電流密度の変化に対して大きく変化せず，最も小さくなった．円弧が横軸と交差する箇所の高周波側（原点に近い側）はオーム抵抗を示す．これらは電流によって大きな変化はなく，二元細孔多孔質流路では，0.007 Ω cm^2 であり，電解質膜の抵抗や部材間の接触抵抗が主な抵抗要因である．円弧の大きさに関し



(a) Current density: 0.5 A/cm^2



(b) Current density: 1.0 A/cm^2



(c) Current density: 1.5 A/cm^2

Fig. 3.23 Nyquist plots with different current density at 100%RH

ては，溝流路が大きくなる傾向がある．流路の違いによる円弧の大きさの違いは Fig. 3.20 に示した発電性能の違いとほぼ一致する．発電性能が高い流路ほど EIS による円弧が小さくなる．

Fig. 3.23 の円弧は単一の円弧ではなく，複数の円弧から成り立っている．これより，本実験では Fig. 3.24 に示した等価回路 [14] によって抵抗分離を行った．Fig. 3.25 は二元細孔多孔質流路の電流密度 0.5 A/cm^2 を抽出したデータに，各抵抗を示す円弧を当てはめた

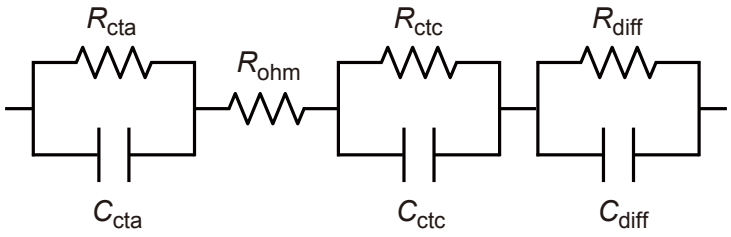


Fig. 3.24 EIS equivalent circuit

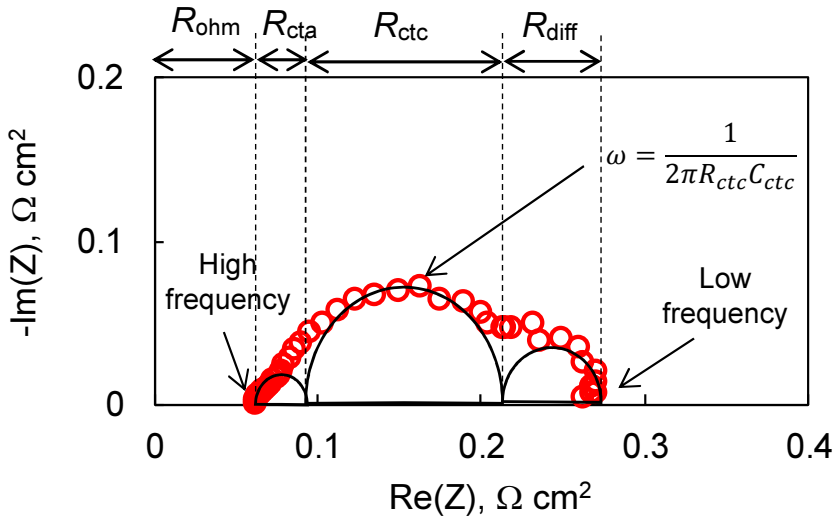


Fig. 3.25 Nyquist plot fitting

ものである．この図に示すように円弧が 3 つの円から構成されるとし，最も高周波でみられる円弧をアノード側の電荷移動抵抗，周波数が低くなった円弧をカソードの電荷移動抵抗，最も低周波側の円弧を物質拡散抵抗とした．円弧は真円ではなく，つぶれた形状をしていることから，オーム抵抗以外の成分には容量成分を含むと判断した．

この等価回路で実験データをフィッティングし，抵抗を分離した結果を Fig. 3.26 に示す．Fig. 3.26(a) はオーム抵抗を，(b) はアノード電荷移動抵抗を，(c) はカソード電荷移動抵抗を，(d) は物質拡散抵抗をそれぞれ示す．前述のとおり，オーム抵抗は電流密度によらずほぼ一定である．これは，空気を高加湿な条件で供給しているため，電解質膜は十分湿潤状態を保っており，主要な抵抗源ではない．ここで，二元細孔多孔質流路のオーム抵抗がほかの流路よりも高くなっているが，これは多孔質体自体の表面粗さが荒いことに起因すると考えられる．アノード電荷移動抵抗は 4 種の抵抗の中で最も小さく，電流密度にもほとんど依存しない．一方カソード電荷移動抵抗は低電流密度において最も支配的な抵抗要因となっている．ただし，電流密度が増加すると，すべての流路で減少する傾向であるが，多孔質流路が溝流路と比べて高い抵抗を示す．ガス拡散抵抗は電流密度の増加

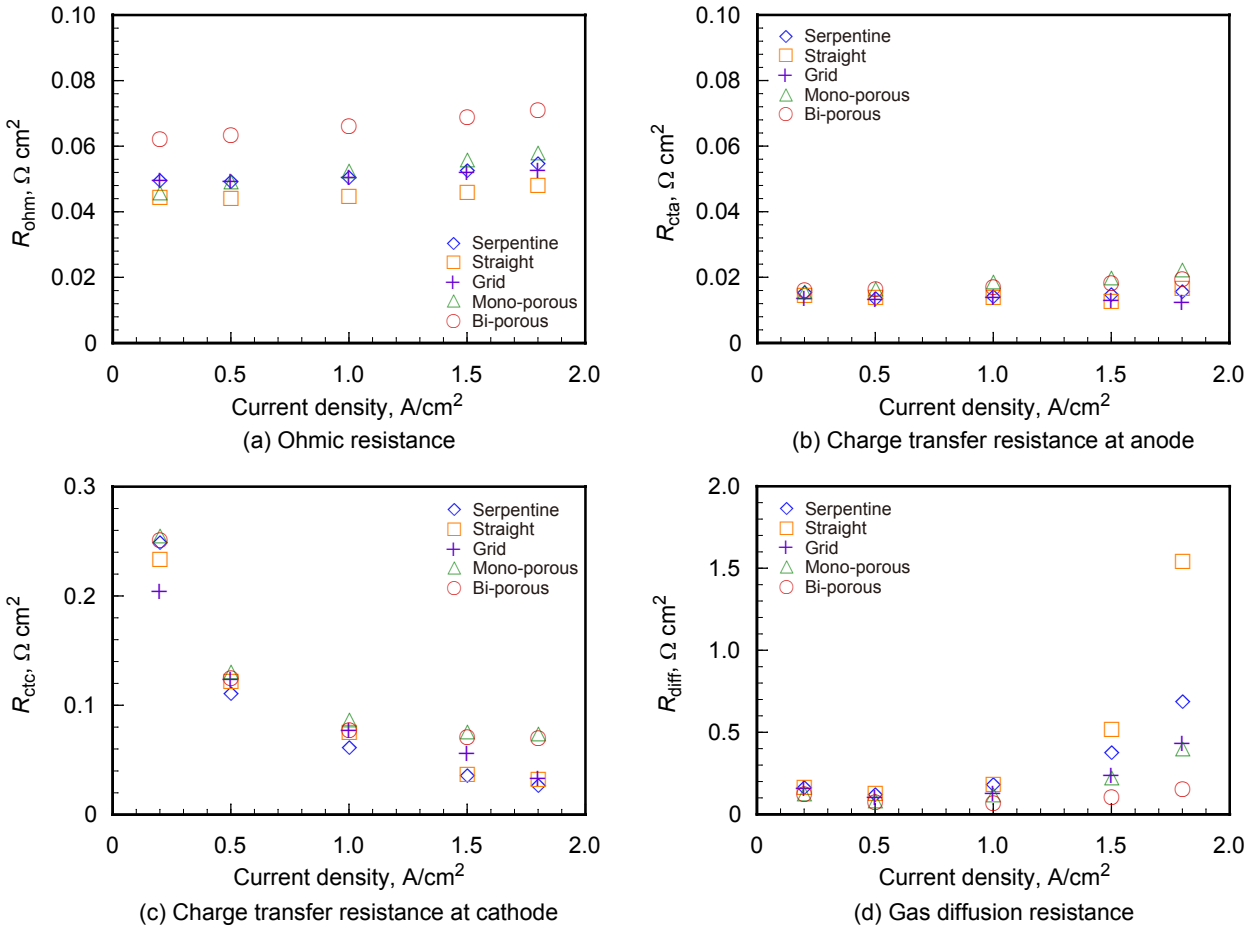


Fig. 3.26 Resistances at 100%RH

に伴い急増し，発電性能を支配する要因となる．高電流密度では，直線流路の抵抗が最も高く，次いでサーペンタインが大きくなる．一方，二元細孔多孔質流路の抵抗は最も小さく，電流密度の依存性も小さい．この結果から，二元細孔多孔質流路は相対湿度 100% の高加湿条件でも優れたガス拡散性を備える流路であるといえる．ガス拡散抵抗の傾向は Fig. 3.20 に示した発電特性と一致し，抵抗が低いほど高い性能を示す．

Fig. 3.27 は，電流密度 1.5A/cm^2 におけるガス拡散抵抗の酸素ストイキ比への依存性を示す．ガス拡散抵抗は酸素ストイキ比が小さくなるに従い増加する傾向を示し，特にサーペンタイン流路は大きな変化を示す．二元細孔多孔質流路の抵抗は最も小さく，酸素ストイキ比が小さい条件でも酸素拡散性が優れていることを示している．本実験では，二元細孔多孔質流路のガス拡散抵抗はサーペンタイン流路に比べ，およそ 1/4 であった．

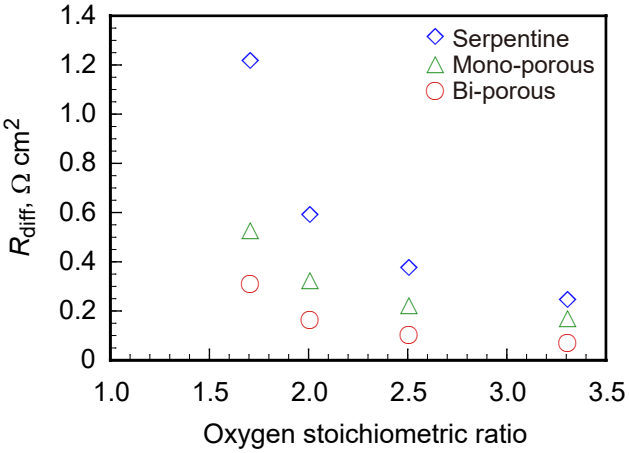


Fig. 3.27 Diffusion resistance from EIS at the current density of 1.5 A/cm^2 at 100%RH

相対湿度 60% における発電性能

Fig. 3.28 は水素および空気を相対湿度 60% で発電セルに供給した条件における発電特性を示す．この条件では高加湿条件とは異なり，溝流路のほうが高い電流密度まで作動可能であり，高い出力密度を示した．多孔質流路は低電流密度から電圧低下が大きく，一元細孔多孔質流路の最大出力は電流密度 1.1 A/cm^2 で約 0.6 V であった．これらの性能の違いを評価するために，高加湿条件と同様に EIS 測定を行い抵抗を分離した．

Fig. 3.29 は相対湿度 60% における抵抗成分を分離した結果を示す．本測定では，装置トラブルによりグリッド流路のデータが測定できなかったため，他の 4 種類の流路の比較となっている．この条件においても，高加湿条件と同様に二元細孔多孔質流路のオーム抵抗が最も高くなっている．多孔質流路は 2 種類とも電流密度の増加に伴い，オーム抵抗も増加する傾向を示した．これは，多孔質体は高気孔率で熱伝導性が低く，さらに接触熱抵抗も大きいことから，高電流密度によって発生した熱が除去しきれずにセルの温度が上昇した結果，電解質膜が乾燥することにより生じたものと考えられる [15].

溝流路のカソード電荷移動抵抗は電流密度の増加とともに減少する傾向を示すが，多孔質流路の抵抗は溝流路よりも高く，そして高電流密度で増加する傾向を示した．触媒層の反応もまたイオノマーの含水率に依存することから，多孔質流路の乾燥しやすいという特性が電荷移動抵抗にも影響を及ぼしたと考えられる．

一方，ガス拡散抵抗に関しては，高加湿条件と同様に高電流密度で増加する傾向が確認された．これは，供給するガスの相対湿度を 60% に低下させた条件でも，高電流密度により生成される水がガスの拡散を阻害することを示している．このように水が飽和し凝縮する条件では多孔質流路のガス拡散性が高いという特長が活かされ，溝流路に比べて抵抗が低くなる．

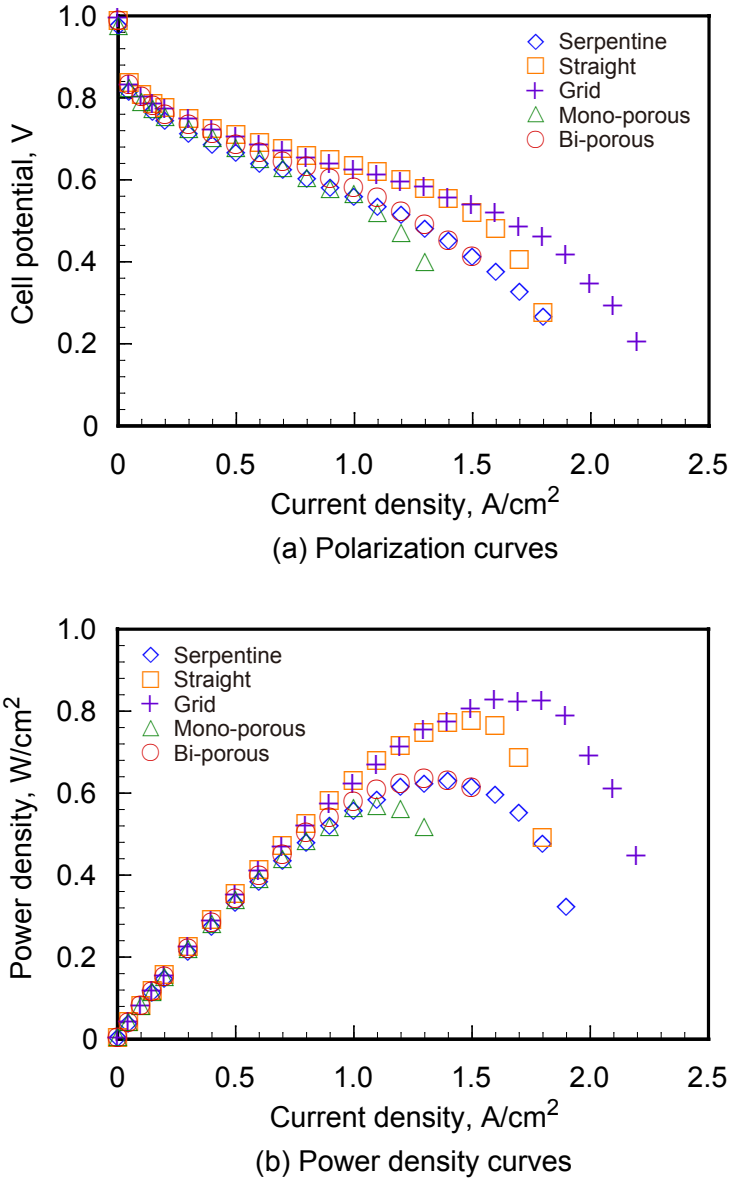


Fig. 3.28 Polarization characteristics at 60%RH

多孔質流路は高いガス拡散性を示す一方，低加湿の条件では乾燥しやすいという課題を有することが明らかになった．これを解決するためには，細孔径や気孔率を制御し，接触熱抵抗の低減を図ったり，次章で対象とする水の直接注入により低加湿の条件を改善することなどを検討していく必要がある．

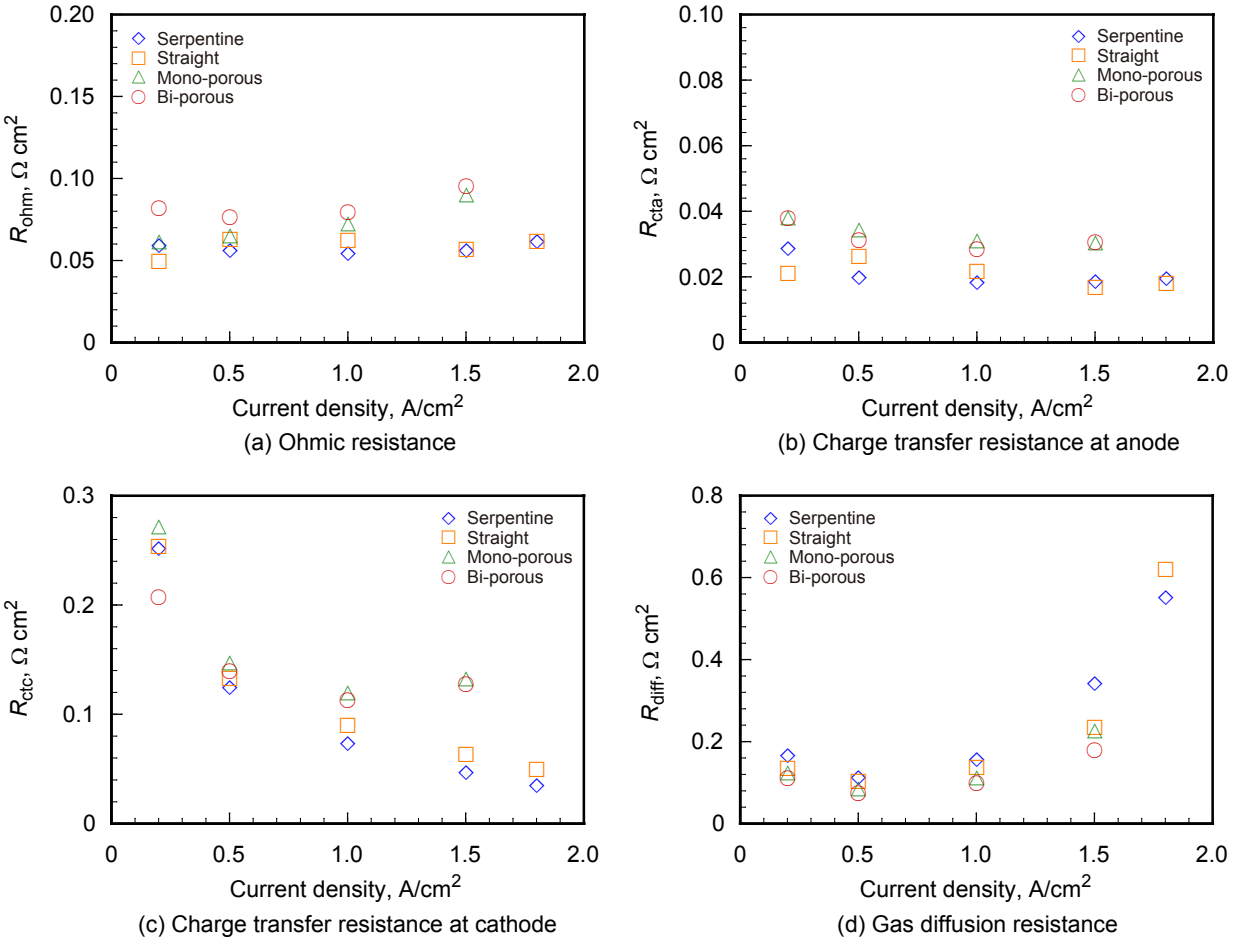


Fig. 3.29 Resistances at 60%RH

3.3 本章の結論

PEM FC の高電流密度作動における濃度拡散低減のため，反応ガス流路に多孔質体を適用し，ぬれ性の効果，反応ガス拡散性や発電性能を従来の溝流路と比較した結果，以下の知見を得た．

1. 疎水，親水に関わらず，コーティングによるぬれ処理により導電性が悪くなることから，ぬれを付与する場合には導電性との両立が課題となる．なお，Au コーティングは，導電性と親水性を両立できる．
2. 高電流密度では，疎水と親水を組み合わせた流路の性能が高くなることが確認され，ぬれ制御により発電性能向上が可能である．
3. 細孔径分布に 2 つのピークを有する二元細孔多孔質体を流路に用いた．二元細孔が生成水と反応ガスとの分離をすることでガス拡散性を維持し高加湿条件において，最も高い出力特性が得られた．
4. 相対湿度が低い条件で作動させた場合には，多孔質体の高気孔率からくる熱伝導率の低さ，大きな接触熱抵抗により，高電流密度において乾燥しやすいという課題がある．

本章の参考文献

[1] Atul Kumar and Ramana G Reddy. Materials and design development for bipolar/end plates in fuel cells. *Journal of Power Sources*, Vol. 129, No. 1, pp. 62–67, 2004.

[2] Bin-Tsang Tsai, Chung-Jen Tseng, Zhong-Sheng Liu, Chih-Hao Wang, Chun-I Lee, Chang-Chung Yang, and Shih-Kun Lo. Effects of flow field design on the performance of a PEM fuel cell with metal foam as the flow distributor. *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 37, No. 17, pp. 13060–13066, 2012.

[3] AK Srouji, LJ Zheng, R Dross, A Turhan, and MM Mench. Performance and mass transport in open metallic element architecture fuel cells at ultra-high current density. *Journal of Power Sources*, Vol. 218, pp. 341–347, 2012.

[4] LJ Zheng, AK Srouji, A Turhan, and MM Mench. Computational exploration of ultra-high current PEFC operation with porous flow field. *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 159, No. 7, pp. F267–F277, 2012.

[5] Yun Wang. Porous-media flow fields for polymer electrolyte fuel cells I. Low humidity operation. *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 156, No. 10, pp. B1124–B1133, 2009.

[6] 和田正弘. スラリー発泡法による発泡金属. 化学と工業 = Chemistry and chemical industry, Vol. 54, No. 7, pp. 811–813, jul 2001.

[7] 伊達賢治, 向井孝, 小方智寿, 石澤俊崇, 関口謙一郎. 高空隙率・低圧力損失の金属多孔質焼結体の開発. 粉体および粉末冶金, Vol. 59, No. 6, pp. 297–306, jun 2012.

[8] 伊達賢治, 安藤慎輔, 川内祐治, 立川清. 毛管力による液体燃料輸送と CO_2 ガス排出が可能なパッシブ直接メタノール形燃料電池アノード極ウイック用の金属多孔質焼結体の開発. 粉体および粉末冶金, Vol. 60, No. 3, pp. 81–91, mar 2013.

[9] 伊達賢治. 金属多孔質焼結体の製造および応用に関する研究. PhD thesis, Kyoto University (京都大学), 9 2015.

[10] 石井淑夫, 小石眞純, 角田光雄. ぬれ技術ハンドブック, 2001.

[11] Xiao-Zi Riny Yuan, Chaojie Song, Haijiang Wang, and Jiujun Zhang. *Electrochemical impedance spectroscopy in PEM fuel cells: fundamentals and applications*. Springer Science & Business Media, 2009.

[12] 岸本将史. 燃料電池性能試験における電気化学インピーダンス法の利用. エネルギー · 資源= Energy and resources, Vol. 32, No. 3, pp. 182–187, 2011.

[13] 板垣昌幸. 電気化学インピーダンス法: 原理 · 測定 · 解析. 丸善出版, 2011.

[14] Evgenij Barsoukov and James Ross Macdonald. *Impedance spectroscopy : theory,*

experiment, and applications. Hoboken, N.J. Wiley-Interscience, 2005.

[15] Yutaka Tabe, Takuya Nasu, Satoshi Morioka, and Takemi Chikahisa. Performance characteristics and internal phenomena of polymer electrolyte membrane fuel cell with porous flow field. *Journal of Power Sources*, Vol. 238, pp. 21–28, 2013.

第 4 章　流路への水直接注入による冷却機能高効率化

第 3 章で述べたように，セパレータの流路を多孔質化することにより，反応ガスの供給が高加湿な条件では，多孔質体の耐フラッディング特性により高電流密度で作動が可能であり，高い出力が得られた．一方，低加湿の条件では，高気孔率からなる多孔質体の伝熱の低さのために電解質膜のドライアウトが生じ，高電流密度まで作動することはできないという課題が判明した．

燃料電池システムを小型化する場合には，セルの性能向上に加え，発電に直接寄与していない部分の削減が必要である．例えば，低加湿あるいは無加湿な作動ガス供給条件において発電性能を向上することができれば，加湿器などの補機を小型化あるいは不要とすることができる．

PEM FC は発電に伴い発生する熱を速やかに除熱し，固体高分子電解質膜の温度を 100°C 以下で作動させなければならない．そのために，一般的なスタック構成として，発電セルに隣接して冷却セルが設けられ，空気や水，エチレングリコールなどの冷媒が流動することにより，冷媒の顕熱で除熱される．この冷却セルは直接発電に寄与していないため，より効率的な冷却方法にすることができれば，冷媒の流量を減らすことにより冷却セルを薄型化できたり，冷却セルの設置間隔を広げたりすることが可能である．本研究では，多孔質セパレータが高い対フラッディング特性を持つことと，水の蒸発潜熱が高い除熱能力を有している点に着目して，セパレータ内に直接水を供給し、加湿の確保と冷却性能の向上を試みた．

4.1　カソード側流路内における冷却

4.1.1　スタック構成と除熱

第 1 章 Fig. 1.5 に示したように，セル電圧は電流密度の増加とともに各種過電圧が増加することにより低下する．この時，燃料電池スタックにおける発熱は次式で表せる．

$$Q = nAi(V_{th} - V_{(i)}) \tag{4.1.1}$$

ここで，Q は電気化学反応のセル発熱量 (W)，n はセル積層数，A は電極面積 (cm^2)，i は電流密度 (A/cm^2)，$V_{(\mathrm{i})}$ は電流密度 i のときのセル電圧 (V)，V_{th} は理論セルポテンシャル (V) で 1.482 V（高位発熱量換算：生成水潜熱を含む），1.254 V（低位発熱量換算），$A \cdot i \cdot V_{\mathrm{th}}$ は水素の化学エネルギーである．

ここで，セル当たりの発電量は

$$P = nAiV_{(i)} \tag{4.1.2}$$

より，上記式は，

$$Q = nAiV_{(th)} - P \tag{4.1.3}$$

となり，水素の持っていた化学エネルギーのうち，電力として取り出せない部分は熱となる．この熱でスタック温度が PEM の適正温度以上に昇温しないように保持するため，冷却セルが除熱のための重要な構成要素となる．また，上式より，一定の出力を確保しつつ発生熱を減らすためには，セル電圧を高めてセル積層数を減らすこと，電極面積を増やして電流密度を減らすことが有効である．このうち，コスト低減に結びつくのは前者である．

Table 1.2 に高出力密度化の課題分析結果を示したように，高出力密度化を実現するには，大きく分けて，単セルの性能向上とスタックの薄型化と二つの手段がある．本章では，スタックの薄型化に焦点を絞り，冷却セル数低減または削減すること，及び高電流密度化を対象とする．冷却セル数低減または削減を実現するには，対流伝熱の促進と冷却水量の低減との二つの方法があり，また，高電流密度化を達成するためには，ガス拡散の一様化促進がある．この二つの方法を，比表面積の大きい多孔質体を使うことにより統合し，次に述べるように蒸発冷却の促進による冷却水量の低減と多孔質利用のランダムな細孔構造による対流熱伝達の向上を図る．

4.1.2 冷却方法別のスタック構成の概要

セパレータの反応ガス流路に多孔質体を利用した冷却方法別のスタック構成の断面図を Fig. 4.1 に示す．ガス流路に多孔質体を利用する場合，セパレータは従来のような波型にプレスする必要はなく，フラットプレートを採用することができる．ただし，本研究では冷却セルを形成するために，セパレータのガス流路側反対面に多孔質体を流路のリブとなるように配置することで，隣接するセル間の導電性を保つ構造とした．Fig. 4.1(a) 顕熱冷却では，冷却セルのみを水が流れてセル出入口温度差，比熱と流量で，発熱を奪い温度上昇を抑えて FC 温度を制御する．また，Fig. 4.1 (b) の潜熱冷却では，カソードセパレータ流路内を流れる酸化剤である空気中へ水を注入し，蒸発させることで冷却を行う．PEM

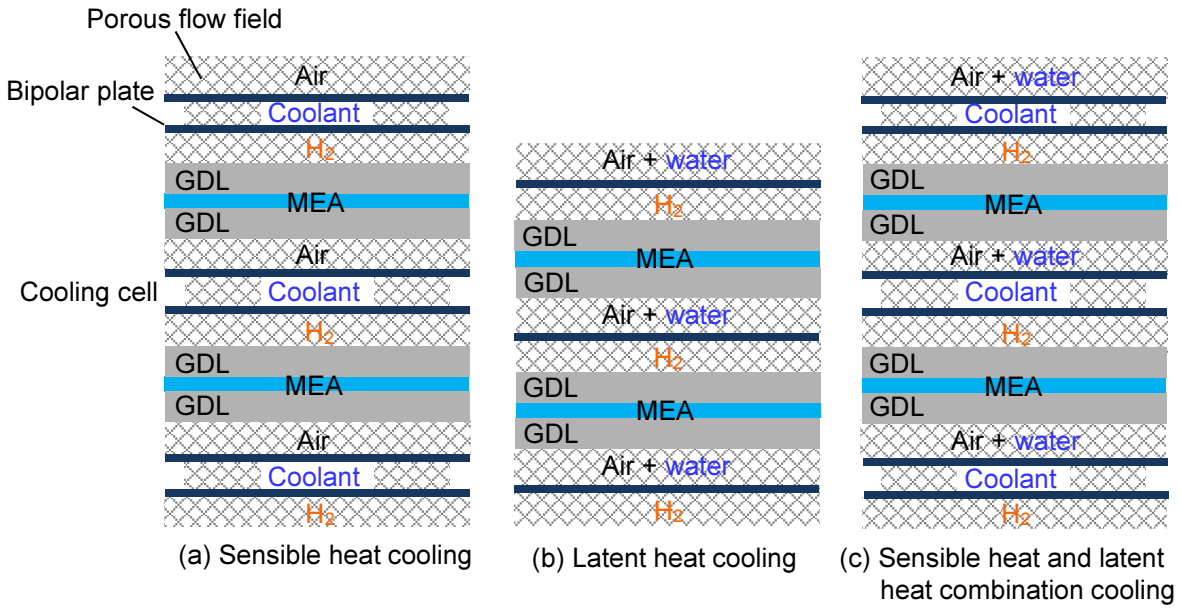


Fig. 4.1 Cooling method in PEM fuel cells

FC 運転温度が沸点の 100°C 以上で，カソード空気圧力が 101 kPa 程度であれば，カソード空気中の飽和水蒸気濃度に制限されることなく蒸発させることができるので，反応生成水に関わりなく注入水量により冷却温度を調整できることになる．しかし，実際には 70～100°C 未満の温度領域で PEM FC の運転温度を制御することになるため，水の蒸発量がカソード空気中の飽和水蒸気濃度に支配されることから蒸発量に制限が加わる．即ち，潜熱冷却量に制限される．このため，電気化学反応が起きやすい部分のように発熱量が多く反応生成水が多い場所では除熱されず，周囲よりも高温部分が発生する恐れがある．これを防止するためのスタック構成を Fig. 4.1 (c) に示す．これは Fig. 4.1 (a) の顕熱冷却と同じ構成であるが，Fig. 4.1 (b) の潜熱冷却を加味した構成で，顕熱冷却水をカソード空気に蒸発用水として注入する，顕熱および潜熱併用冷却とした．このような構成とすることで，潜熱と顕熱の両方を利用できることから，温度差分布の拡大を抑止するとともに，冷却水量と冷却セル数は減らせて冷却セル部を削減できる効果が期待できる．

Fig. 4.2 に顕熱・潜熱併用冷却システムを採用した場合の構成例を示す．このときのスタックの内部構成は，Fig. 4.1(c) の構成である．冷却セル内部では，その冷却セルも多孔質体を採用することで伝熱性能を向上させて，顕熱冷却によりセパレータを冷却する．さらに，温度分布をできるだけ一様にするように，まず冷却水を冷却セルで流動させることで，蒸発冷却させるのに十分な温度まで予熱したのちに，カソード空気流路内に注入する．予熱された冷却水は，カソードセル内の空気中に蒸発し，空気及びセパレータから熱を奪う．Fig. 4.2 は，このスタック構成を成立させるためのシステム構成例の図で，加湿

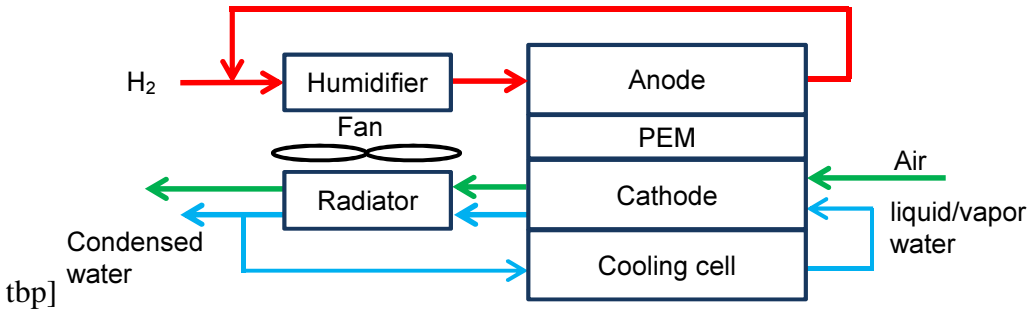


Fig. 4.2 Sensible and latent heat combination cooling system configuration

部，燃料電池部及びラジエータ部よりなり，さらに燃料電池部は，MEA 部，アノードセル部，カソードセル部及び冷却セル部よりなる．水素は，電解質膜を介して空気側から浸透してくる水分を用いて加湿部（図では，スタックに含まれていないが実際は，スタックと密着して積層される）で加湿されアノードセル部に入る．アノードセルから排出された残水素は，循環して実質的に 100% 近く消費される．空気は，冷却セル部から排出された水（一部水蒸気化）を取り込んでカソードセル部に入り，蒸発してスタックを冷却したのち，反応生成水と合流する．それらを収容したカソード排出空気は，ラジエータ部で冷やされて凝縮水を分離して排出される．この凝縮水は再度，新規の空気に導入されて内部冷却に利用される．なお，凝縮水量は電気化学反応により十分に生成されるため，運転初期を除いて外部から水を注入せずに自立運転が可能となる．

顕熱 · 潜熱併用冷却の構成をベースとした冷却水量の試算を示す．まず，潜熱冷却水量は，カソード空気内で空気温度と反応生成水量（全部カソード側に供給されると仮定）を考慮して蒸発できる量だけを潜熱冷却水量とし，その潜熱水量で除熱できない残りの熱を，顕熱冷却水量で補うという前提で計算した．顕熱冷却では水のセル出入口温度差を 5°C とし，カソード空気は，環境空気から 15°C の 60% RH で供給されるとし，カソード空気自体が持ち込み，かつ，持ち去る比熱による顕熱量も考慮した．しかし，アノード側の水素については，反応熱を除くと流量も小さく寄与が小さいため水素の顕熱の影響は考慮しない．燃料電池セルは発電面積 160 cm^2 で，電流密度 1.0 A/cm^2 で発電し，電圧は 0.6 V とした．この仮定を基にした水の質量バランス式 [1] を以下に示す．

$$\dot{m}_{\mathrm{H2O,airin}} + \dot{m}_{\mathrm{H2O,gen}} + \dot{m}_{\mathrm{H2O,inject}} = \dot{m}_{\mathrm{H2O,airout}} + \dot{m}_{\mathrm{H2O,H2out}} \tag{4.1.4}$$

ここで，$\dot{m}_{\mathrm{H2O,airin}}$ は空気と共にセルに流入する水蒸気，$\dot{m}_{\mathrm{H2O,gen}}$ は電気化学反応によりセル内で生成された水，$\dot{m}_{\mathrm{H2O,inject}}$ は蒸発潜熱冷却のために注入される水，$\dot{m}_{\mathrm{H2O,airout}}$ は残留空気と共に排出される水蒸気，$\dot{m}_{\mathrm{H2O,H2out}}$ は残留水素と共に排出される水蒸気 (g/s) である．また，$\dot{m}_{\mathrm{H2O,airin}}$，$\dot{m}_{\mathrm{H2O,gen}}$，$\dot{m}_{\mathrm{H2O,airout}}$，$\dot{m}_{\mathrm{H2O,H2out}}$ はそれぞれ以下の

関係にある．

$$\dot{m}_{\mathrm{H2O,airin}} = \frac{S_{\mathrm{O_2}}}{r_{\mathrm{O_2}}} \frac{\phi_{\mathrm{amb}} P_{\mathrm{vs}}(T_{\mathrm{amb}})}{P_{\mathrm{ca}} - \phi_{\mathrm{amb}} P_{\mathrm{vs}}(T_{\mathrm{amb}})} \frac{M_{\mathrm{H2O}}}{4F} I \tag{4.1.5}$$

$$\dot{m}_{\mathrm{H2O,gen}} = \frac{M_{\mathrm{H2O}}}{2F} I \tag{4.1.6}$$

$$\dot{m}_{\mathrm{H2O,airout}} = \frac{s_{\mathrm{O_2}} - r_{\mathrm{O2}}}{r_{\mathrm{O_2}}} \frac{P_{\mathrm{vs}}(T_{\mathrm{st}})}{P_{\mathrm{ca}} - \Delta P_{\mathrm{ca}} P_{\mathrm{vs}}(T_{\mathrm{st}})} \frac{M_{\mathrm{H2O}}}{4F} I \tag{4.1.7}$$

$$\dot{m}_{\mathrm{H2O,H2out}} = (S_{\mathrm{H2}} - 1) \frac{P_{\mathrm{vs}}(T_{\mathrm{st}})}{P_{\mathrm{an}} - \Delta P_{\mathrm{an}} P_{\mathrm{vs}}(T_{\mathrm{st}})} \frac{M_{\mathrm{H2O}}}{2F} I \tag{4.1.8}$$

ここで，$S_{\mathrm{O_2}}$ は酸素ストイキ比，$r_{\mathrm{O_2}}$ は空気中の酸素濃度，ϕ_{amb} は周辺空気の相対湿度，$P_{\mathrm{vs}}(T_{\mathrm{amb}})$ は環境温度における飽和蒸気圧，P_{ca} はカソード入口圧力，M_{H2O} は水の分子量，F はファラデー定数，I は電流，$P_{\mathrm{vs}}(T_{\mathrm{st}})$ は温度 T_{st} における飽和蒸気圧，ΔP_{ca} はカソード流路の圧力損失，P_{an} はアノード入口圧力，ΔP_{an} はアノード流路の圧力損失を表す．

カソード流路に注入する水は，カソード流路出口において，セル温度で飽和するという仮定で計算した．したがって，$\dot{m}_{\mathrm{H2O,inject}}$ は式 4.1.4 とのバランスにより求められる．

一方，エネルギー収支は以下の関係で表される．

$$\begin{aligned} H_{\mathrm{H2in}} + H_{\mathrm{Airin}} + H_{\mathrm{H2Oairin}} + H_{\mathrm{coolant_in}} + H_{\mathrm{H2Oinject}} \\ = H_{\mathrm{Airout}} + H_{\mathrm{H2Oairout}} + H_{\mathrm{coolantout}} + W_{\mathrm{el}} \end{aligned} \tag{4.1.9}$$

ここで，H は各流体の流入及び流出エンタルピーを表し，W_{el} は発電電力を表す．注入した水の蒸発潜熱が発生する熱をすべて除熱できない場合，残りの熱は冷却セル中の冷却水の顕熱により除熱される．

冷却セルにおける液水顕熱とカソード流路における蒸発潜熱による除熱能力の試算を Fig. 4.3 に示す．ここで，除熱能力は酸素ストイキ比のパラメータとして示した．除熱は 3 つの領域からなる．相対的に低いセル温度（<60°C）の領域（I）では空気飽和蒸気圧は低く，空気と一緒に持ちこまれる水蒸気と生成水によりカソード流路内部は飽和となるため，カソード流路に水を注入することはできない．従って，冷却は冷却セルの顕熱によって行われる．ただし，冷却セルにおける顕熱冷却能力は，セル温度の上昇とともに徐々に低下する．これは，セル温度と 15°C で供給する空気との間の温度差が拡大することによって，空気による顕熱除熱量が増大するためである．この温度を超える領域では，生成された水蒸気を考慮した飽和濃度は，注入水の蒸発余裕を有する．水をカソード流路に注

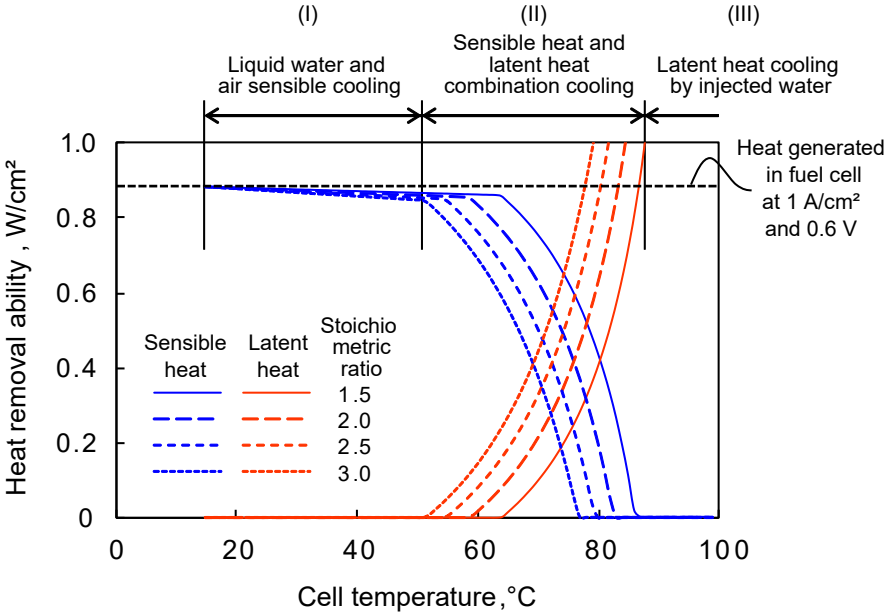


Fig. 4.3 Estimation of cooling water amount

入すると蒸発潜熱冷却が始まり，潜熱による除熱量は急速に増加することから，顕熱冷却の除熱量を減少させることができる．ただし，潜熱だけではすべての熱を除熱することができないため，この温度領域（II）では顕熱と潜熱の併用冷却となる．蒸発潜熱冷却は顕熱熱冷却よりも比較的少量の水で冷却が可能なため，この結果は顕熱と潜熱の併用冷却が冷却水低減に十分な効果を有することを示している．温度領域（III）では，蒸発潜熱のみによって十分な冷却が得られることから，顕熱熱冷却はもはや必要ではなくなる．大気圧で 100°C 以上で動作する燃料電池は，カソード流路内の飽和濃度に制限されることなく，注入した水を蒸発させることができるので，注入水量を制御することで，燃料電池の動作温度を制御することができる．燃料電池の温度を約 80°C に制御しようとすると，水の蒸発は上記のように飽和濃度に支配されるため，燃料電池の冷却は顕熱と潜熱を組み合わせて冷却水を減らす必要がある．冷却システムの簡素化の観点から，100°C 以上で動作できる PEM を開発することが期待されている．

Fig. 4.4 に電流密度に対するセル内部の水バランスを示す．ここで，ベースとなる発電性能は，第 3 章 Fig. 3.20 で示した Mono-porous の特性とし，セル温度 80°C，カソード出口で飽和となる条件とした．蒸発潜熱を利用した冷却には，外部から水の供給が必要であるが，回収できる水量は生成水を加えた量となり，注入する水量より多くなる．このため，運転開始時に必要な少量の水タンクを備えればよく，運転中は排出された水をラジエーターで冷却し回収することで，冷却のための水量は確保できる．

Fig. 4.5 は，電流密度 1.0 A/cm^2 におけるカソード入口空気相対湿度 (40，50，60，70，

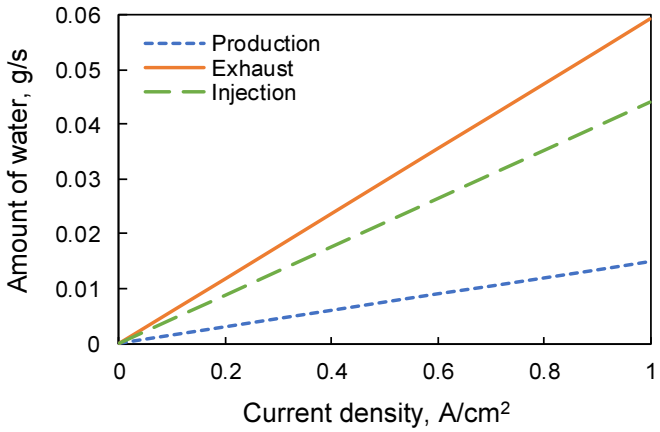


Fig. 4.4 Estimation of water balance in fuel cell

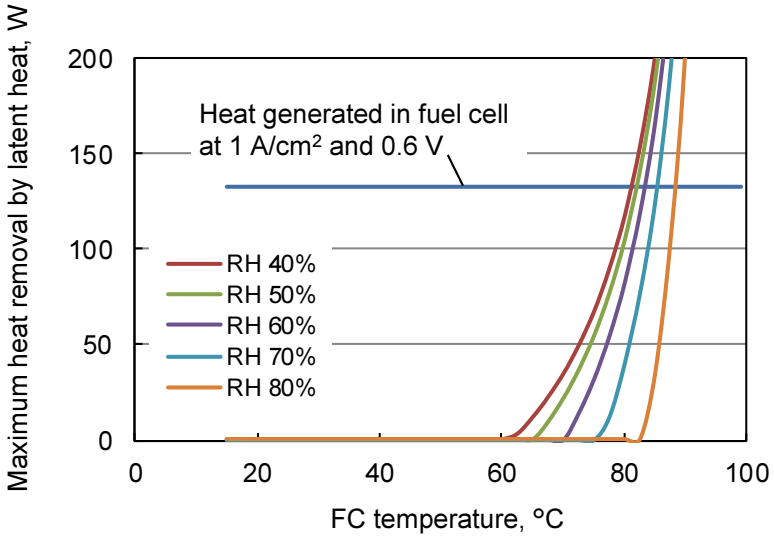


Fig. 4.5 Effect of relative humidity for evaporative cooling

80%RH) の影響を試算したもので，横軸に FC 温度，縦軸に最大潜熱冷却能力を示す．冷却の基準となる電流密度 1.0 A/cm^2 の発熱量 132 W を実線で示した．図は酸化剤利用率 Uo 40% のときの試算結果を示している．相対湿度 60% の場合，燃料電池温度が 84°C 前後でバランスすることとなり，十分な水を供給空気に添加した場合には燃料電池を適温に保てることがわかる．現状の MEA は 80°C 程度での運転が推奨されているため，本検討では顕熱および潜熱併用冷却とした．

4.1.3　蒸発潜熱冷却を利用するセパレータ概要

蒸発潜熱を冷却に利用するセパレータの構成には，以下の項目が要求される．

1. セル内のカソード空気へ水の蒸発面積の確保と蒸発促進
2. セパレータ外部から必要冷却水量の供給方法の確立
3. 水と空気（水蒸気を含む）との流路の分離
4. 加湿と冷却の同時実現

このセパレータとセル構造の概要（コンセプト）を Fig. 4.6 に示す．使用するセパレータはガスと水の供給および排出マニホールドを備える，平板セパレータ（センタープレート）である．カソード側に溝加工した多孔質流路を配置し，下部の空気入り口マニホールドから水を供給する．水は多孔質体細孔の毛細管力により吸い上げられ，面内に拡散する．多孔質体に設けた溝流路には主として空気を流し，多孔質部分から水を空気中へ蒸発させる．停止時の水はけを良くするためにセパレータを垂直に配置する構成が基本的なコンセプトであり，上部から空気と水を供給するパターンも評価した．アノード側については溝流路のない全面多孔質を用いる構成とした．

セル構成部品の材質および寸法候補を示す．センタープレートは，従来のセパレータと同じ役目を担うが，本構成では平板で使用されることから，薄ければ薄いほど良く，現状溝流路の金属セパレータに利用される 0.1 mm 以下とした．アノード側多孔質流路については，流量範囲や水分量を考慮して，細孔呼び径を 300 μm 以下とした．カソード側多孔質流路は，高電流密度における空気流量や生成水を考慮し，300 μm 以上とした．厚さはスタックの大きさに直接影響することから，0.6 mm 以下とした．冷却セルは水が流動することから，水の流路を形成しなければならないが，本研究では，多孔質体をリブにして流路を形成した．リブは隣接するセルとの間で導電性，熱伝導性が求められることから，50 μm と気孔径の小さい多孔質体を用いる．GDL に関しては，従来と同様の構成とするが，多孔質流路の気孔径や気孔率を厚さ方向で変化させることにより GDL 機能を一体化することも可能である．多孔質体の材質は，Al，Ti，Ni，SUS が現状で選択可能である．長期的な信頼性の観点から Ti が妥当と考えられるが，機能検証を行う本研究では，安価で取り扱いのしやすい Ni および SUS316L を利用し，必要に応じ Au コーティングをした．

4.1.4 多孔質体を選定するための課題

カソード流路において空気と水を両方流して水から空気側に蒸発させるとともに，水をできるだけ密な多孔質に確保し，空気を粗の多孔質の流路に保って圧力損失を低減する構成コンセプトに基づき，Fig. 4.7 に滲み出し多孔質板を潜熱冷却に用いるための 4 つの必要条件を示す．

1. 多孔質流路内で，水の蒸発潜熱による除熱に見合う水の蒸発量を確保しなければならない．これを規定するのは，水と接触する空気の界面（蒸発）面積と空気の温度

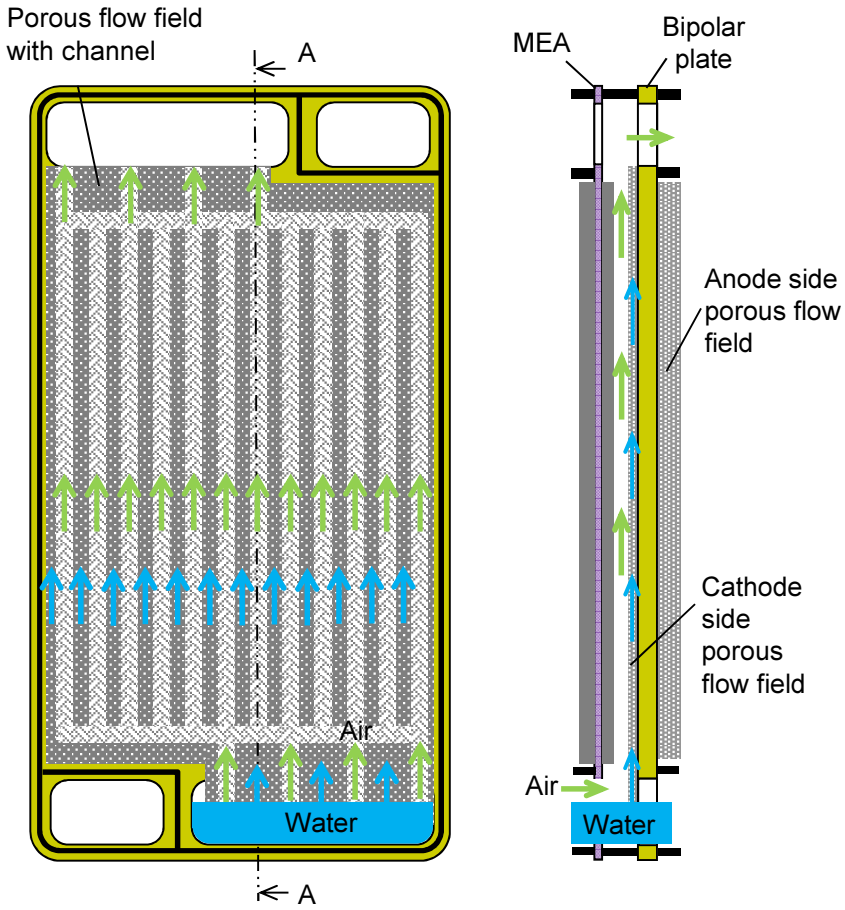


Fig. 4.6 Bipolar plate configuration for evaporative latent heat cooling

と水蒸気濃度となる．

2. 蒸発媒体にしようとしている多孔質中に，毛細管力と空気の圧力を利用して蒸発量以上の水を確保しなければならない．これを規定するのは，多孔質表面の性状，気孔径，気孔率及び空気の温度，圧力となる．
3. 供給した水の多孔質体内での拡散，垂直にして負圧にして吸上げる場合は，吸上げ高さとなる．これにより，伝熱面積が規定される．
4. 目標除熱量に対して必要な蒸発面積の試算とそれに対応する吸上げ高さの試算となる．

これから，1 ≦ 2，3 ≧ 4 を満たすものが，蒸発潜熱を利用するセパレータの必須条件となる．

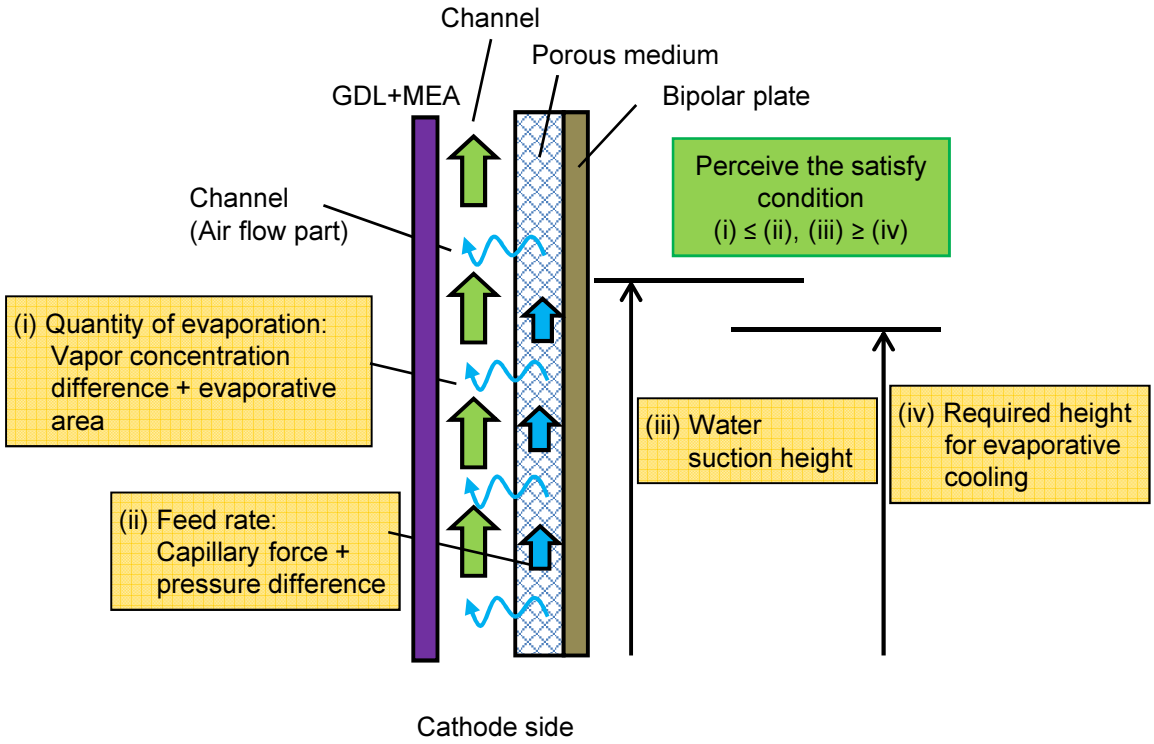


Fig. 4.7 Bipolar plate configuration for evaporative latent heat cooling

4.2 温度と必要蒸発量の試算

4.2.1 蒸発量の計算方法

計算モデルは，多孔質での比表面積の大きさや内部流れの平均流路径を考慮して円筒壁における膜流とその中央を空気が流れる円筒濡れ壁モデルでの蒸発計算を採用した．ただし，この計算では，反応で生成した水蒸気及び反応で消費した空気量を考慮していない．また，蒸発面積は，多孔質に設けた空気流路との多孔質の気孔部との接触面積とし，3 次元の気孔率が 2 次元的に係わるとして，
空気通路面積× (気孔率)$^(2/3)$
とした．

成分 A および B からなる 2 成分系の拡散係数 D_{AB} は次式で表される [2].

$$D_{\mathrm{AB}} = \frac{1.858 \times 10^{-3} T^{3/2} (\frac{1}{M_{\mathrm{A}}} + \frac{1}{M_{\mathrm{B}})^{1/2}}}{\frac{p}{10132} \sigma_{\mathrm{AB}}^2 \Omega(T_{\mathrm{D}}^*)} \tag{4.2.1}$$

$$\sigma_{\mathrm{AB}} = \frac{\sigma_{\mathrm{A}} + \sigma_{\mathrm{B}}}{2}$$

$$\frac{\epsilon_{\mathrm{AB}}}{\kappa} = (\frac{\epsilon_{\mathrm{A}}}{\kappa} \frac{\epsilon_{\mathrm{B}}}{\kappa})^{1/2} \tag{4.2.2}$$

$$T_{\mathrm{D}}^* = \frac{\kappa T}{\epsilon_{\mathrm{AB}}}$$

ここで，P は圧力 (Pa)，M_{A}，M_{B} は成分 A, B の分子量，σ_{A}，σ_{B} は衝突直径 ()，$\frac{\epsilon_{\mathrm{A}}}{\kappa}$ ，$\frac{\epsilon_{\mathrm{B}}}{\kappa}$ は分子間力定数 (K)，$\Omega(T_{\mathrm{D}}^*)$ は衝突積分で，空気と水蒸気の場合は以下となる．
空気 ：M_{air} = 28.97，σ_{air} = 3.62 ，$\frac{\epsilon_{\mathrm{air}}}{\kappa}$ = 97 K
水蒸気：M_{water} = 18.02，σ_{water} = 2.65 ，$\frac{\epsilon_{\mathrm{water}}}{\kappa}$ = 356 K

$$\Omega(T_{\mathrm{D}}^*) = \frac{1.06036}{(T_{\mathrm{D}}^*)^{0.1561}} + \frac{0.1930}{\exp(0.47635 T_{\mathrm{D}}^*)} + \frac{1.03587}{\exp(1.52996 T_{\mathrm{D}}^*)} + \frac{1.76474}{\exp(3.89411 T_{\mathrm{D}}^*)} \tag{4.2.3}$$

（蒸発の計算式）
蒸発の計算式は，円筒濡れ壁モデルを用いて，上式より，水蒸気の拡散係数 D_{h2o} を求た．飽和蒸気分圧 p_{sat}，空気の圧力 p_{air}，飽和濃度の気相モル分率は次式で表される．

$$y_{\mathrm{s}} = \frac{p_{\mathrm{sat}}}{p_{\mathrm{air}}} \tag{4.2.4}$$

界面組成飽和濃度の質量分率

$$\omega_{\mathrm{s}} = \frac{M_{\mathrm{H2O}} y_{\mathrm{s}}}{M_{\mathrm{H2O}} y_{\mathrm{s}} + M_{\mathrm{air}}(1 - y_{\mathrm{s}})} \tag{4.2.5}$$

$$Re = \frac{\rho_{\mathrm{air}} u d_{\mathrm{T}}}{\mu_{\mathrm{air}}}$$

物質移動の Graetz 数は次式で表される.

$$G_{\mathrm{zm}} = \frac{\pi d_{\mathrm{T}}^2 u}{4DL} = (\frac{\pi}{4})(\frac{d_{\mathrm{T}}}{L})(Re \cdot S_{\mathrm{c}}) \tag{4.2.6}$$

$$\overline{N_u} = 3.66 + \frac{0.085 G_{\mathrm{zm}}}{1 + 0.047 G_{\mathrm{zm}}^{3/2}} (G_{\mathrm{zm}} \leq 60) \tag{4.2.7}$$

$$\overline{N_u} = 1.65 G_{\mathrm{zm}}^{1/3} (60 < G_{\mathrm{zm}}) \tag{4.2.8}$$

$$\overline{sh}(\frac{N_{\mathrm{A}}}{\overline{J_{\mathrm{A}}}}) = \overline{N_u} \tag{4.2.9}$$

$$\overline{sh} = \frac{N_{\mathrm{A}}}{\rho_{\mathrm{air}} D_{\mathrm{H2O}} \Delta\omega_{\mathrm{lm}}} \tag{4.2.10}$$

ここで，u は空気流速 (m/s)，ρ_{air} は空気密度 (kg/m^3)，d_{T} は空気通路の水力相当直径 (m)，μ_{air} は空気の粘度 (Pa·s)，$\overline{sh}$ はシャーウッド数 (無次元拡散流束)，N_{A} は物質移動流束 (kg/m^2/s)，J_{A} は拡散流束 (kg/m^2/s)，$\Delta\omega_{\mathrm{lm}}$ は対数平均濃度，L は空気流路長さ (m)，S は空気接触面積 (m^2)，G_{water} は蒸発水の質量流量 (kg/s), G_{air} は空気の質量流量 (kg/s) で，

$$\Delta\omega_{\mathrm{lm}} = \frac{(\omega_{\mathrm{s}} - \omega_{\mathrm{in}}) - (\omega_{\mathrm{s}} - \omega_{\mathrm{out}})}{\ln(\frac{\omega - \omega_{\mathrm{in}}}{\omega_{\mathrm{s}} - \omega_{\mathrm{out}}})} \tag{4.2.11}$$

ω_{in} は入口質量分率，ω_{out} は出口質量分率であり，2 成分系では，

$$N_{\mathrm{A}} = \frac{1}{1 - \omega_{\mathrm{A}}} J_{\mathrm{A}} \tag{4.2.12}$$

$\omega_{\mathrm{A}} = \omega_{\mathrm{s}}$ 界面濃度とすると，

$$\Delta\omega_{\mathrm{in}} = \omega_{\mathrm{s}} - \omega_{\mathrm{in}} \tag{4.2.13}$$

$$\Delta\omega_{\mathrm{out}} = \omega_{\mathrm{s}} - \omega_{\mathrm{out}} \tag{4.2.14}$$

$$G_{\mathrm{air}} = \frac{\pi}{4} d_{\mathrm{T}}^2 \rho_{\mathrm{air}} u L \tag{4.2.15}$$

$$G_{\mathrm{water}} = N_{\mathrm{A}} \cdot S \tag{4.2.16}$$

$$\omega_{\mathrm{out}} = \frac{G_{\mathrm{water}}}{G_{\mathrm{air}} - G_{\mathrm{water}}} \tag{4.2.17}$$

ω_{out}’を仮定し，ω_{out}=ω_{out}’になるまで計算を繰り返す．ここで，

$$G_{\mathrm{water}}{}' = G_{\mathrm{water}} \epsilon^{2/3} \tag{4.2.18}$$

Fig. 4.8 に供試多孔質体の概要を示す．発電部は 171 mm × 95 mm で，入口および出口マニホールドの導入部に対応する延長部を備える形状である．空気の流路として，一方の面に幅 2.5 mm，深さ 0.3 mm の溝が加工されている．溝は 2.5 mm 間隔に形成されており，流路本数は 18 本である．この多孔質体を垂直に立てて使用することを前提に，水を発電部の多孔質高さまで供給できるとして，この多孔質流路の蒸発熱量を試算した結果を Fig. 4.9 に示す．横軸は FC 温度，縦軸は蒸発熱量で，パラメータは，酸素利用率 Uo を 30，40，50，及び 60% について試算した．水を多孔質の長さ相当に供給できれば，電流密度 1.0 A/cm^2 の発生熱量 132 W を FC 温度が 78°C で，空気流量が少ない Uo60% でも除熱することができる結果が得られた．

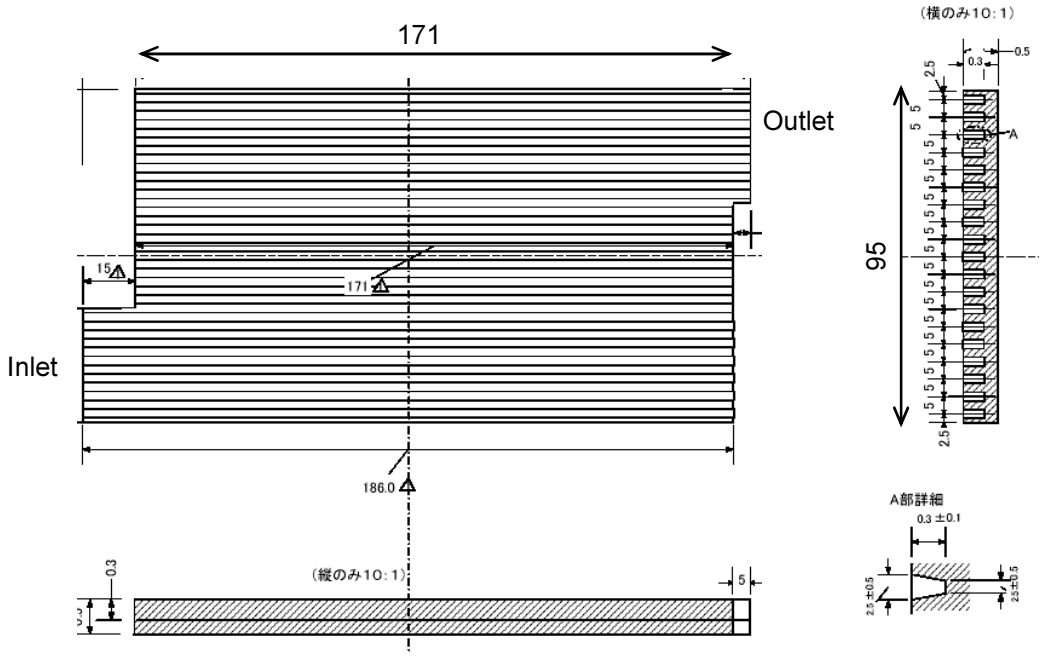


Fig. 4.8 Porous flow field with channel for cathode side

4.2.2 吸上げ高さ

毛細管力による多孔質中の水の移動には，次の多孔質透過抵抗式を用いた．

$$K_{\mathrm{w}} = \frac{f\epsilon^3 d^2}{180(1-\epsilon)^2} \tag{4.2.19}$$

ここで $K_{mathrmw}$ は透水率，ϵ は気孔率，d は気孔径，f は修正係数である．毛細管力は次の関係が成り立つ．

$$P_{\mathrm{c}} = \frac{\sigma}{\sqrt{K/\epsilon}}[1.417(1-S_{\mathrm{e}})2.12(1-S_{\mathrm{e}})^2 + 1.263(1-S_{\mathrm{e}})^3] \tag{4.2.20}$$

ここで，$S_{\mathrm{e}} = (S - S_{\mathrm{ir}})/(1 - S_{\mathrm{ir}})$，$S_{\mathrm{e}}$ は有効含水飽和度，S_{ir} は排出不能となる限界飽和度である．まず，気孔径 58 μm の多孔質体の水の吸上げ高さ 150 mm での実績より上記式で類推して Sir=0.0559 を求めた．K は多孔質体の測定値を用いて修正係数 f を求めた．気孔率 77%，代表気孔径 132 μm，透過係数 5.7 $\times 10^{11}$ m^2 から f=14.66 が得られた．多孔質内を流れる水の空隙速度が u であれば，圧力損失は以下の式で求められる．

$$u = \frac{K}{\mu}\frac{\Delta P}{L} \tag{4.2.21}$$

$$\Delta P = \frac{\mu L u}{K} \tag{4.2.22}$$

これらの関係から試算した多孔質体内の水の吸い上げについて Fig. 4.10 に示す．なお，多孔質体に形成した溝（溝幅 2.5 mm × 深さ 0.3 mm × 長さ 171 mm ×18 本）に流量 3.84 L/min の空気を流した際の吸い上げ高さと空気の圧力損失測定からセル長さまで吸い上げ

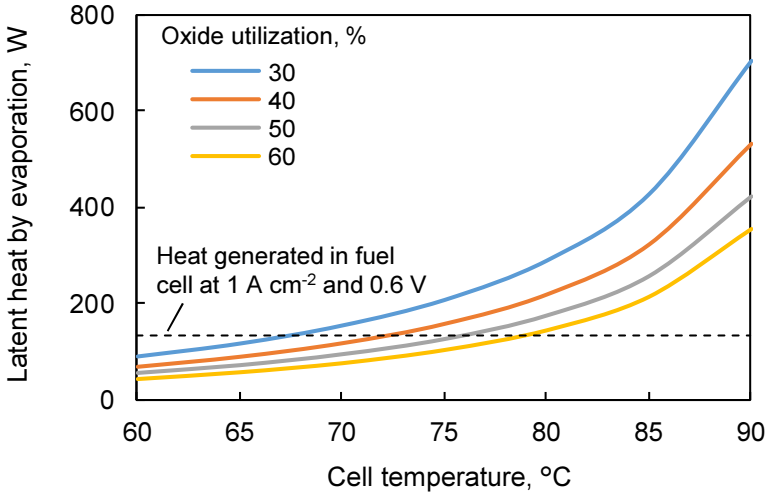


Fig. 4.9 Latent heat by evaporation

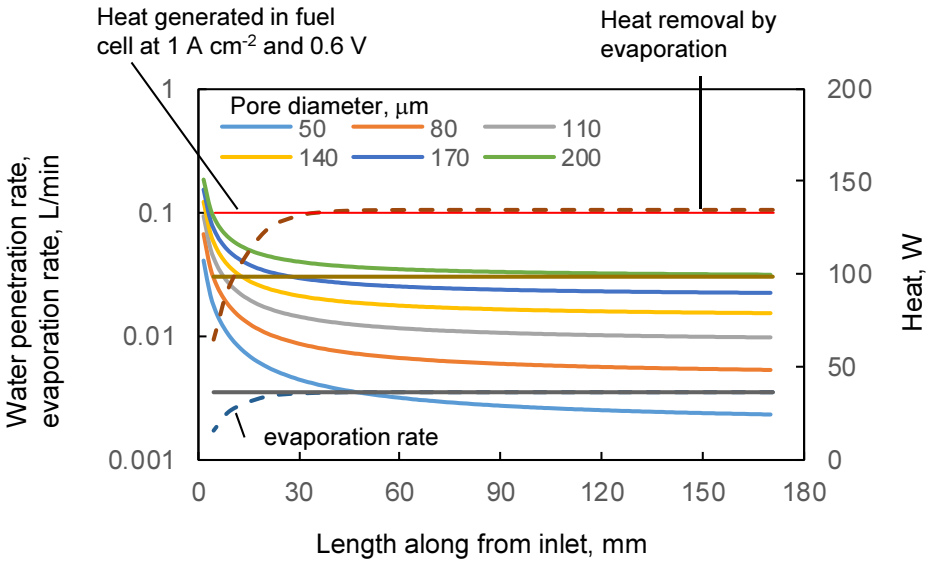


Fig. 4.10 Water amount by capillary force

るためには，空気圧損は約 6 kPa 必要である．Fig. 4.10 の赤直線は電流密度 1.0 A/cm^2 における必要除熱量 132 W を示し，曲線はセル長さに対応する 86°C での蒸発熱量を表す．この交点はセル長さ約 30 mm で，この長さが伝熱面積として必要最低限となる．この蒸発熱量に対応する蒸発水量が一点鎖線である．残りは，蒸発流路長さ（またはセル長さ）を横軸にして，FC 温度 86°C，気孔率 80% のとき気孔径を 50～200 μm まで 30 μm ピッチで，セル長さと吸上げ量の関係を示す．必要蒸発水量との関係を示す曲線とこの吸上げ流量との交点が水供給上の必要セル長さとなる．交点があるのは 50 μm のみで，そのときのセル長さ約 50 mm で，他の気孔径では交点がない．すなわち，他の大きい気孔径では，同じ条件で十分に蒸発水量を供給できることが分かる．しかし，この条件は 100% 蒸発するのが前提であること，およびセパレータの一部しか冷却しないため，蒸発しても水が余ることから，伝熱上は全面に行き渡る 80 μm 以上が望ましい．現状は MEA 保護のため，80°C 前後での運転となるため，蒸発潜熱のみで冷却する運転はできない．従って，冷却水量を減らすために潜熱と顕熱を併用して冷却を行うことから，Uo を考えると，冷却水量を顕熱定格冷却水量の 20% 程度である 30 mL/min を流せることが望ましく，図より気孔径 200 μm 以上が望ましい．

4.2.3 溝形状

厚さ 0.5 mm の多孔質体に 0.3 mm 深さの溝を設ける際の製作上の困難さを勘案して，溝幅は 2.5 mm で本数 18 本，長さ 171 mm とした．Fig. 4.11(a) は，この溝形状及び寸法において Uo50% とした条件の横軸温度，縦軸蒸発潜熱で空気の露点の影響を試算した．露点が低いほど水の蒸発量が増えるため，蒸発潜熱は大きくなるが，この溝寸法に対して，空気露点の及ぼす影響が小さいことが分かる．

Fig. 4.11(b) は，横軸が蒸発流路長さ（空気流路長さ）で縦軸が蒸発潜熱を示す．空気は露点温度 40°C で，どの温度でも流路長さが 45 mm 以上となると蒸発潜熱が飽和している．これは，その FC 温度における空気の飽和蒸気圧になるまで蒸発するのに，流路長さは 50 mm 程度で十分であることを示している．溝の幅をさらに小さくして蒸発面積を減らせば蒸発流路長さを増加させることができ，蒸発面をセパレータ面上に均一化できることを示している．なお，蒸発面積は (2.5 mm + 0.3 mm $\times$ 2) $\times$ 50 mm $\times$ 18 本$=$ 2790 mm^2 以上であればよいことが分かる．

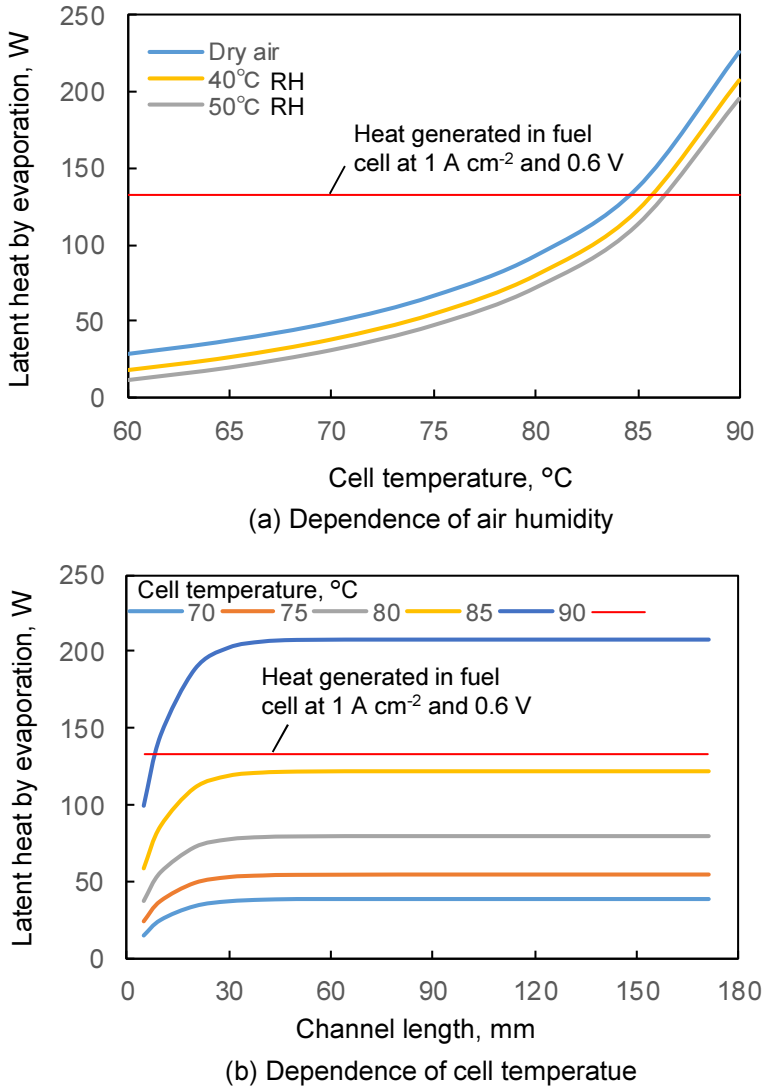


Fig. 4.11 Dependence of air humidity and cell temperature for evaporation

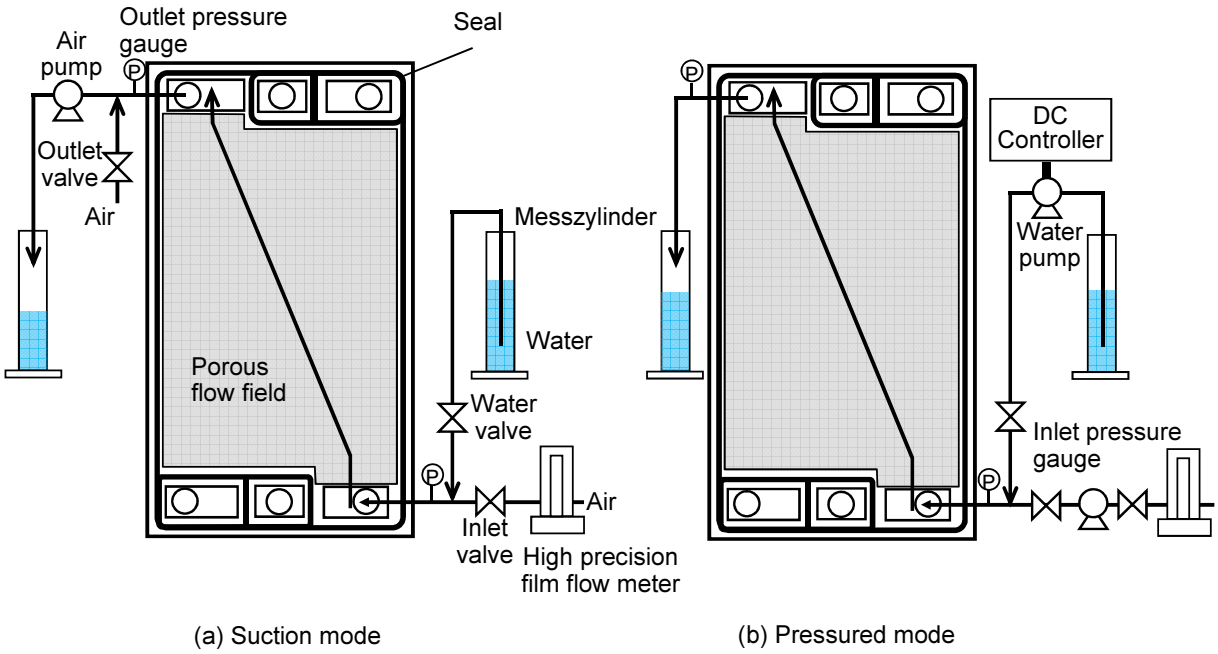


Fig. 4.12 Water visualization cell

4.3 実験方法

4.3.1 可視化セル

多孔質体の毛管力やカソード空気の圧力により多孔質流路内へ供給された水は，前述のように，多孔質流路の 50% 以上の表面に拡散させなければならない．また，これらの水が空気の流れを阻害しないことが求められる．このため，空気と水の気液二相流の様子を観察するための可視化装置を作成した．可視化装置は気液流動のみを観察することから，観察部はアクリル製とした．SUS 製のベースプレート上にセパレータを配置し，アクリルの可視化部で挟み込む構成である．多孔質体は Fig. 4.8 で示した溝付き多孔質流路と溝加工をしていない多孔質流路を使用した．溝付き多孔質流路は細孔径の呼び径 450 μm と 600 μm の 2 種の発泡金属を選定し，溝加工をしていない多孔質流路の呼び径は 300 μm を選定した．

4.12 に可視化試験装置本体を用いたシステム構成を示す．4.12(a) は負圧方式で，空気及び水を下部の入口マニホールドから上部の出口マニホールドへ吸い上げる構成である．出口マニホールドに設けた空気ポンプで負圧と空気流量を発生させて，空気ポンプのすぐ上流に設置した出口バルブ及び入口マニホールド上流に設置した入口バルブの二つで圧力及び空気流量を調整する．同時に水バルブで調整しながらメスシリンダから水も吸引する．空気流量は液膜流量計，水量は出口のメスシリンダで，出入口の圧力は圧力計で測定

した．Fig. 4.12(b) は加圧方式で，空気ポンプが入口側に配置される構成である．空気ポンプの圧力以上の圧力で水を供給する必要があるため，DC 電圧流量制御の水ポンプを設けている．なお，流れを逆にする場合は，取り付け口を逆転している．

4.3.2 模擬 MEA 加熱試験装置

実際の MEA による発電中の冷却試験の前に，ヒーターを用いて蒸発による潜熱除熱量，温度分布状態及び課題を把握するため，模擬 MEA ヒーター加熱試験を実施した．Fig. 4.13(a) に加熱試験装置の構成概略を示す．加熱部は，空気側溝付き多孔質，センタープレート，水側多孔質，ヒーター押さえ板，ヒーター及び温度測定板並びに密封のための各シールからなり，端部を SUS 製端板で挟む構成である．流体の供給，排出口は一方の端板に設けてあり，空気は排出口に配置した空気ポンプにより水ポンプにより供給される水と一緒に吸引され，下部から上部へ向け流動する．可視化と同様に，流れ方向を下から上や空気の吸引から加圧にした場合についても，空気ポンプの位置を入れ替えて試験した．圧力は，空気配管の入出口に測定点を設けた．温度は配管の入出口の他に，SUS 端板の表面の上下に設けるとともに，ヒーターの直近に配置した温度測定板に熱電対を取り付けて測定した．温度測定板上の測定位置は，Fig. 4.13(b) に示すように，幅方向 3 列（ピッチ 27 mm），高さ方向 5 列（ピッチ 34 mm）で 15 点温度を測るようにした．高さレベルが同じものは，互いに 3 mm ずつ離れているが，同じ高さとして扱うこととする．

4.3.3 実 MEA 発電試験装置

Fig. 4.14 に実 MEA による発電セルおよびセパレータの概略図を，Fig. 4.15 にセルの断面構造を示す．発電セルは，ポリフェニレンサルファイド (Poly Phenylene Sulfide: PPS) 樹脂端板，集電板，温度測定板で，発電部を挟んだ構成である．従来は強度の観点から端板に SUS などの金属材料が用いられていたが，本研究では端板に PPS 樹脂を用いた．その理由の一つは軽量化であるが，もう一つは，放熱を減らすためである．周辺大気に接するスタック表面積の 90% を占める端板を熱伝導率が 2 桁近く低い PPS 樹脂にすることにより放熱を少なくした．その結果，模擬 MEA ヒーター試験では，SUS 端板での放熱約 20 W 前後を 1.4 W 前後に低減でき，精度の良い試験ができるようにした．流体の供給，排出口はそれぞれ端板に設けてあり，空気は評価装置組込みの空気ポンプにより垂直に配置したセルへ供給される．セルの空気入口部分には水ポンプで水を供給し，カソード側流路へ供給する．同時に，水素ボンベから供給された水素がアノード側へ供給される．発電の際は，Fig. 4.14(a) のセルは 90° 回転させる．反応ガスの流れの向きは，配管を付

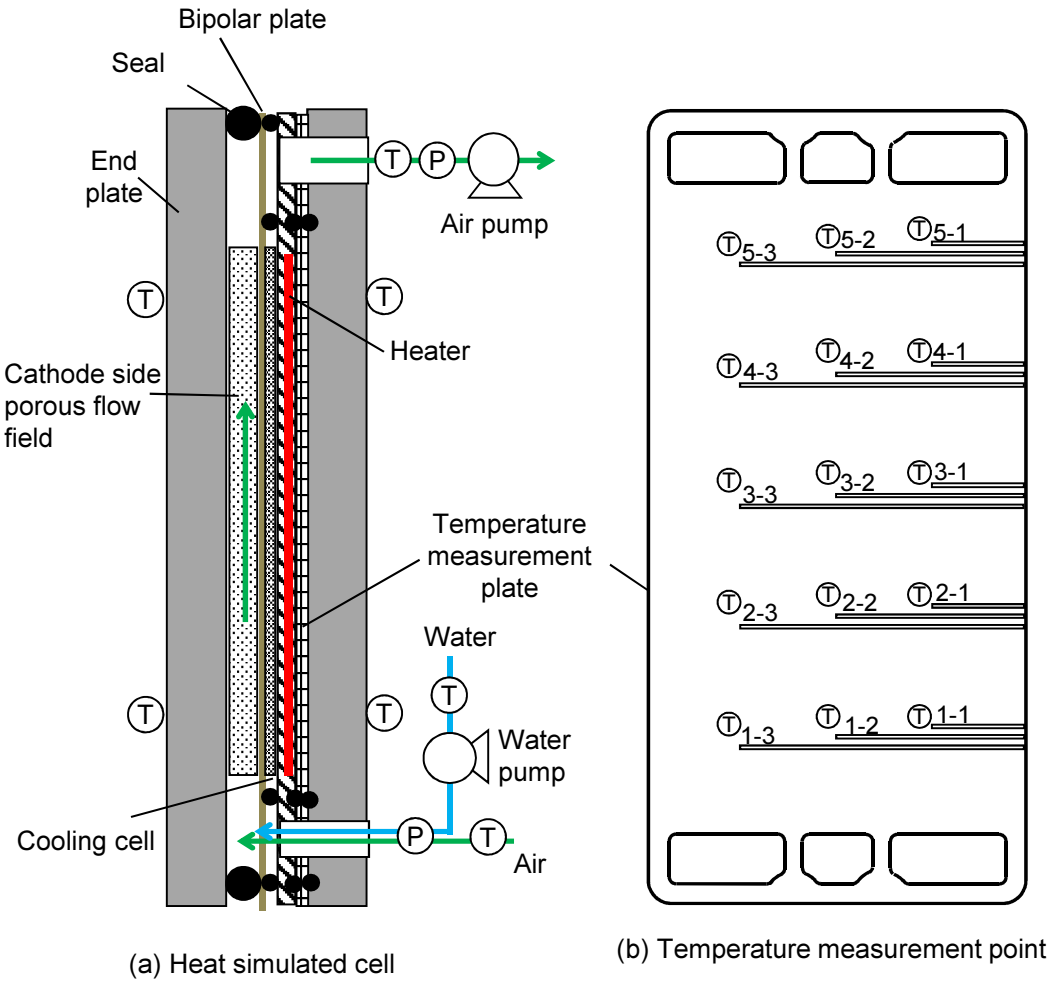
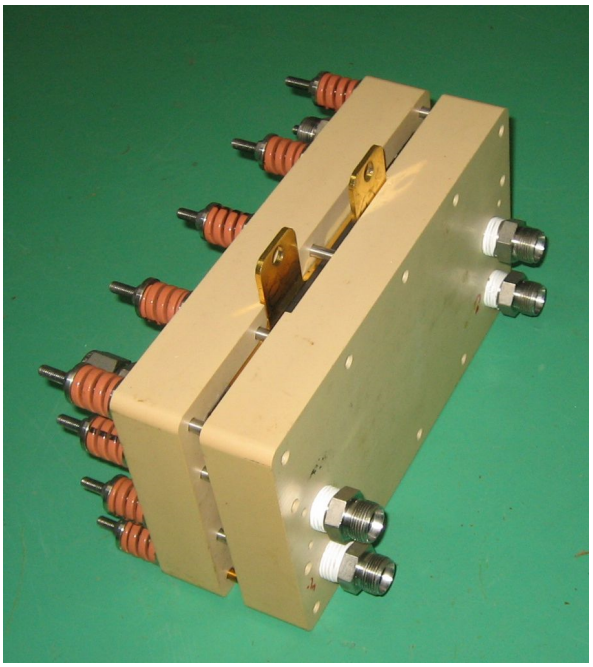


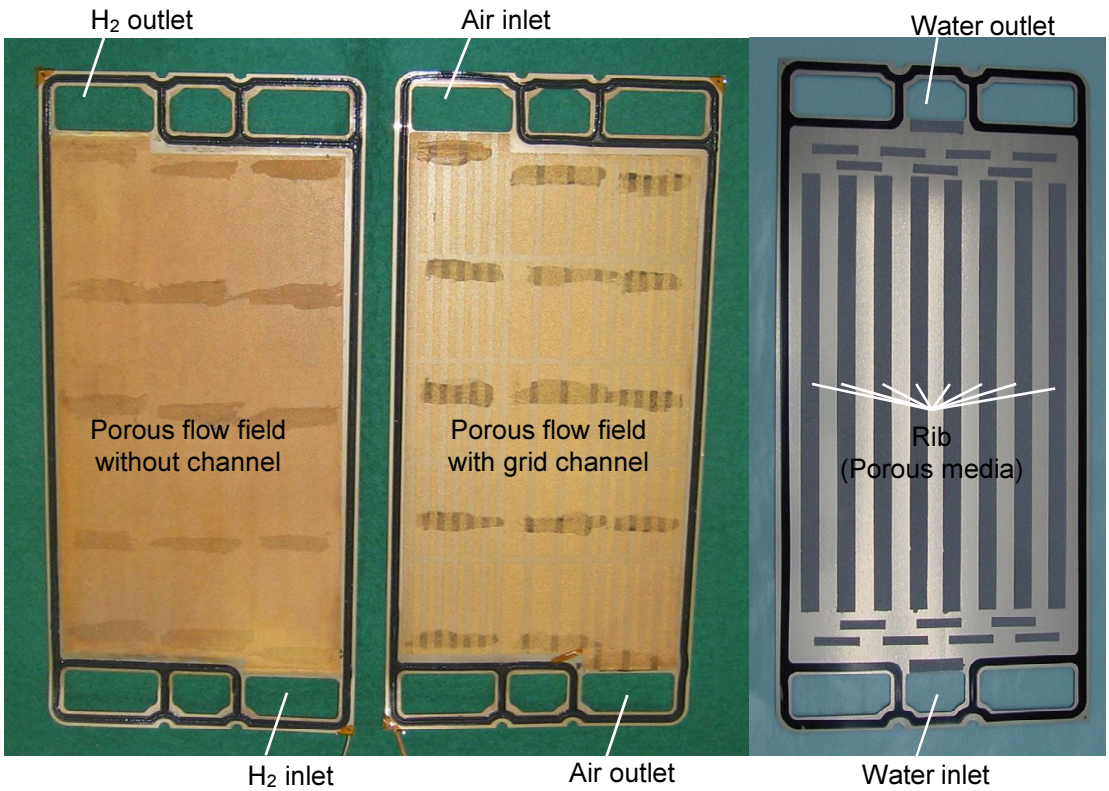
Fig. 4.13 MEA simulated heater cell

け替えることで，重力方向となるセル上部から下部へ，その反対に下部から上部へと変更可能である．温度はスタックのガス供給，排出配管および，温度測定板の Fig. 4.13(b) に示す位置で測定した．

使用したセパレータは，水素，空気，冷却水を供給・排出するためのマニホールドを備えたセンタープレート（Ti/SUS/Ti 厚さ 0.1 mm）で，アノード側流路は流路溝加工無しの一様多孔質体（厚さ 0.5 mm）を，カソード流路側は溝加工した多孔質体（厚さ 0.5 mm）を配置した．それぞれのセパレータの反対の面は冷却セルを構成する．短冊状の厚さ 0.3 mm の Ni 製発泡多孔質体を複数接着してリブを形成することで，集電板との間の導電性を確保した．Fig. 4.16 にカソード側セパレータの概要を示す．カソード側流路には蒸発潜熱冷却用の液体の水を注入することで，空気と水の二相流となる．この二相流が多孔質体中を流動することにより圧力損失が大きくなってしまう．また，空気への蒸発促進策として，空気と注入水との接触面積を広く確保しつつ，空気を流れやすくするため，空気の



(a) Stack overview



(b) Bipolar plates

Fig. 4.14 Evaporative cooling test cell and bipolar plates

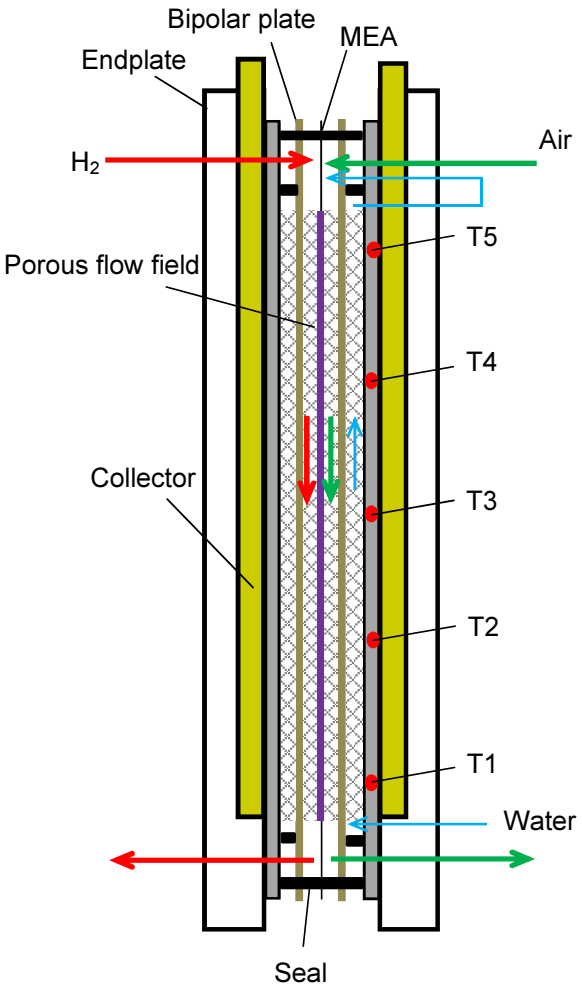


Fig. 4.15 Evaporative cooling test cell

主流路としての溝を設け，水の主流路として多孔質細孔部分という役割分担を想定した．Fig. 4.16(a) は可視化，模擬 MEA 試験で使用したもので，ガスの流れ方向に平行な溝が形成されている．Fig. 4.16(b) は溝形状が格子状になっており，Fig. 4.16(c) は格子の密度を流路端部で高くして，中央部分で疎にすることで，温度が上昇しやすい発電面中央部で電解質膜の乾燥を防止するものである．垂直方向の反応ガスの流れに対して，水平方向の流路を形成することで，Fig. 4.16(a) と比べ圧力損失を低減でき，蒸発促進を図ろうというものである．溝の面積は蒸発面積に関わるため，いずれの流路においても Fig. 4.16(a) と同等である．

カソード側流路への水の供給の仕方による冷却性能を比較するため，Fig. 4.17 に示す構成について評価試験を行った．Fig. 4.17(a) は比較のために示した従来の顕熱冷却の構成である．発電セルの間に冷却セルを備え，アノードには加湿部で加湿された水素が，カ

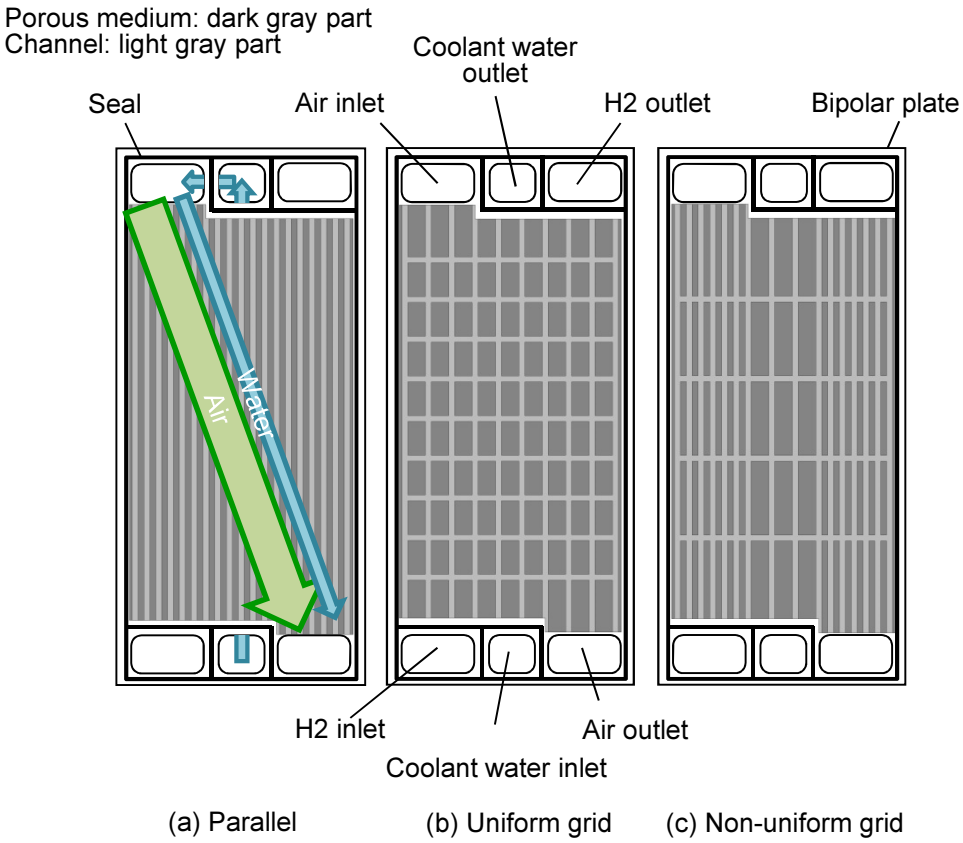


Fig. 4.16 Porous flow field for evaporative cooling

ソードには同様に加湿された空気を供給する．発電に伴い発生する熱は冷却セルに供給した水の顕熱で除熱する構成である．これに対して本研究の構成では，基本的には発電セルの間に冷却セルを備えるが，カソード側流路に水を注入することで，カソード側の加湿器は削減する構成である．Fig. 4.17(b) は並行給水型であり，カソード空気ライン入口部に冷却水ラインを分岐し，接続している．カソード空気に注入された水は，空気と混合されて発電部に供給される．この水が電池内の熱を奪い蒸発する際に潜熱により冷却される．一方，冷却部に供給された水は，従来と同様に顕熱により除熱する．カソードから排出された水蒸気はラジエータにより気液分離され，一部は再び冷却ラインへ供給される．この構成の利点は，従来必要であったカソードラインの加湿部を省略できること，および冷却に用いる水量の低減ができることである．また，顕熱冷却を主体としたセル構成であるため，従来冷却構成からの変更や改造が最小限に抑えられる．

Fig. 4.17(c) の構成は，ラジエーターで熱交換した冷却水の一部について冷却部を通過させ，その全量を試験セルのカソードラインへ注入する構成である．冷却部と発電セルのカソードラインが冷却ライン上で直列な配置になることから，Direct injection I と称する．

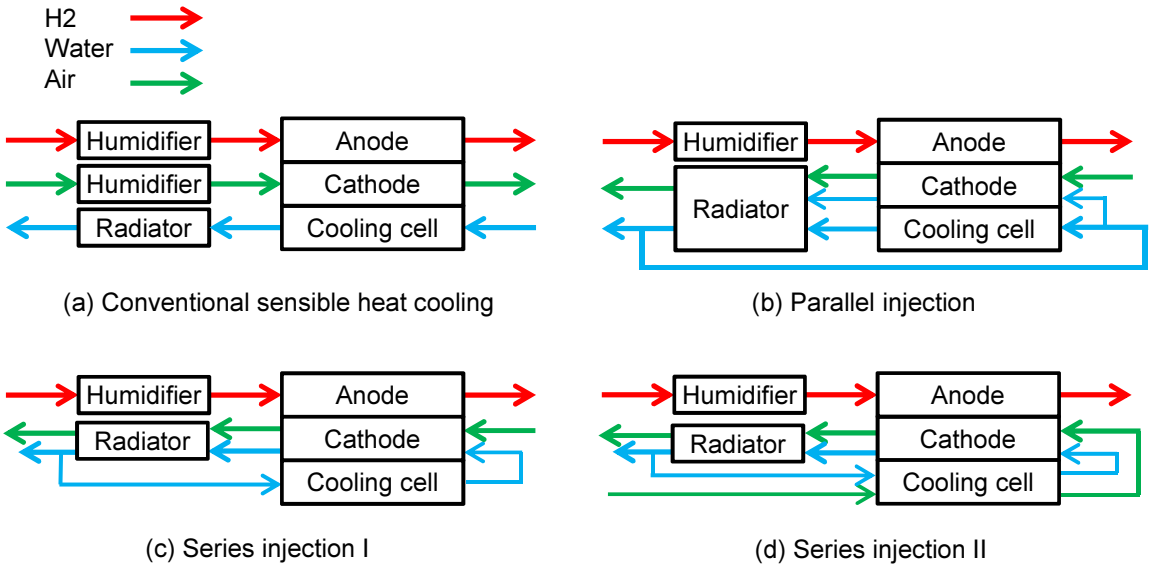


Fig. 4.17 Water injection pattern

この構成において，冷却部を通過する冷却水量は蒸発潜熱による冷却に必要な量相当に限られるため，Fig. 4.17(b) に比べ更に冷却水流量を削減できる可能性がある．

Fig. 4.17(d)，(e) は Fig. 4.17(c) のバリエーションである．Fig. 4.17(d) は Direct injection II と称し，その構成は冷却部には水に加え，少量の空気を供給する構成である．本構成の狙いは，予め冷却水に空気を混入することにより，気体部の水蒸気圧が低い二相流を形成させ，冷却セルを通過させる際に顕熱だけでなく蒸発潜熱による冷却を行おうとするものである．発電に必要な空気は冷却部の下流であるカソード入口で別途供給する構成である．

4.4 結果と考察

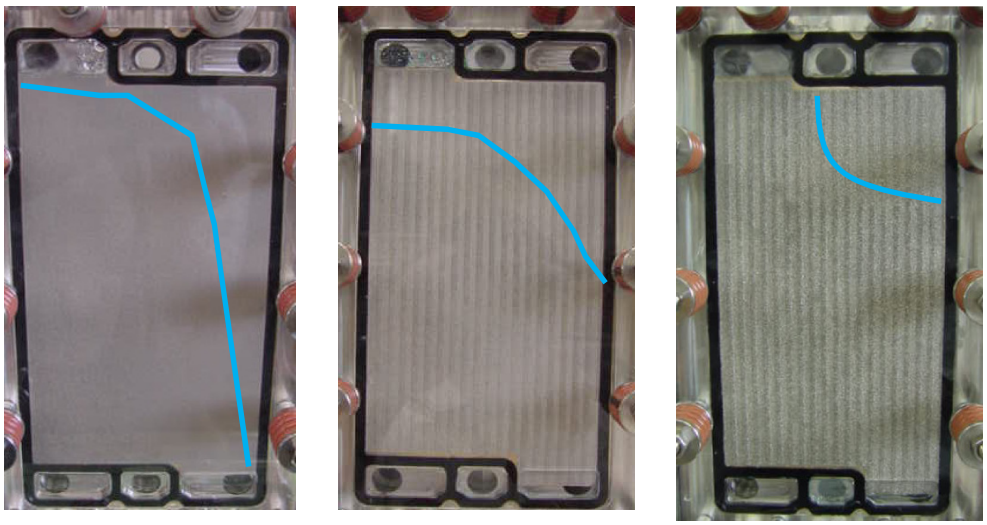
4.4.1 可視化実験

吸上げ高さと吸上げ量

Fig. 4.18 に空気ポンプ吸い込み能力最大 30 kPa とした条件で，空気流量 3.84 L/min（Uo:50% で 1.0 A/cm^2 相当）に調整した際の水の吸上げ高さを示す．図中の青線が表面から観察した際の吸い上げ高さを示す．いずれの流路に対しても，前述の試算で必要と判断した，吸上げ高さ 50 mm（セパレータ長の 1/3 強）を十分に越えられる 92 mm 以上あることが確認できた．ただし，空気，水からなる気液二相流は入口マニホールドから対角にある出口マニホールドへ流れるため，マニホールドのない角部，特に上部で水が供給できていないことがわかる．

吸上げ量を示す，それぞれの多孔質流路に対する可視化状況も Fig. 4.19 に示す．どの多孔質も潜熱冷却に必要な最低限流量 3.14 mL/min（●がこの仕様点）以上の水を多孔質内に通過させられることが確認できた．ただし，溝なし多孔質流路は，30 kPa の吸引ポンプでの透過流量が，ほぼ最大のバルブ開度でも 10 mL/min 前後で尤度が小さい．これは，水と空気が共に多孔質体の細孔内を通過しなければならないため，圧力損失が大きくなったためである．

溝付多孔質流路による試算では，水は多孔質内を上昇し，空気は溝を流動して，空気の流れによる圧力差 + 毛細管力で水が吸い上がると仮定していた．実際は，空気流路である



(a) Without channel　(b) With channel (450 μm)　(c) With channel (800 μm)

Fig. 4.18 Injected water distribution

溝を水と空気が一緒に吸い上がり，試算よりも水の流路が増えた形となった．2 種の溝付き多孔質流路は，どちらも予想運転条件で定格冷却水量 20% の 31.4 mL/min を超えられることも確認した．但し，溝なし多孔質流路は上述の通り圧力損失が高くなったことにより，同じ条件で 10 mL/min しか供給できなかったため，水の直接注入には適さない流路といえる．空気と水を上部のマニホールドから下部のマニホールドへ流した条件でも十分伝熱面積を確保できることが確認できた．但し，水の注入に伴い，マニホールド内に水がある量溜まってから空気に吸上げられる，または，押し込まれることによる流れの脈動も確認された．

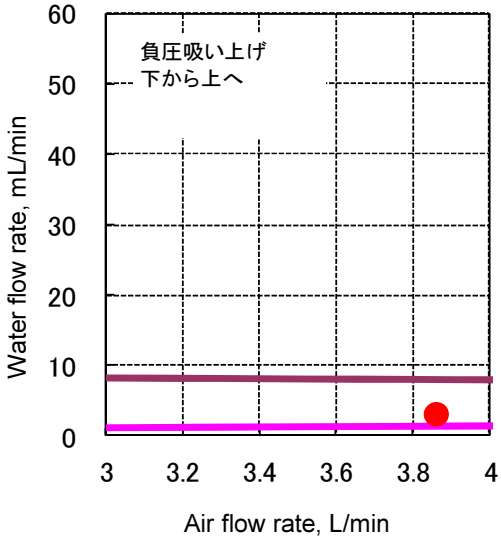
4.4.2 模擬 MEA による温度分布

空気流量 3.55 NL/min, 注入水量 6 ml/min のとき 150 W で加熱した条件のセパレータ上の温度分布を Fig. 4.20 に示す．本実験において，冷却セルは出入り口を封止して冷却水は流していない．空気と水は，下部入口マニホールドから上部の出口マニホールドに向かう流れである．水の注入量は必要定格量の 1/25（4%）とした．このため，出口マニホールド付近に 85°C 以上の高温部が発生している．潜熱冷却の目標としている電流密度 1.0 A/cm^2 では，発熱量は 132〜140 W と推定されるが，フラッディングによりセル電圧が低下すれば，150 W 以上発熱する可能性は十分あると考えられる．本試験で使用した MEA の耐熱仕様は 100°C であるから，100°C を超える部分があれば劣化し破損してしまう．このため，MEA の高温化は完全な潜熱冷却化には必須となる．しかし，この結果は，潜熱冷却と冷却セルに水を流して比熱で冷却する顕熱冷却を併用すれば，十分に冷却水量を減らす，あるいは，冷却セル数を低減できることを示唆している．一方，幅方向には位置によって温度差がほとんどないが，高さ方向には温度差が生じた．特に，入口マニホールドから近い，高さ 43 mm 位置（入口マニホールド上辺から 24 mm）の温度が低いことが分かった．これは，室温の水を注入していることに起因していると考えられる．

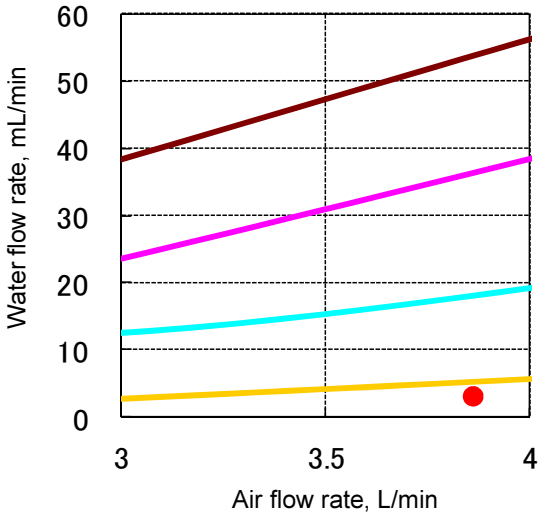
多孔質流路の伝熱特性を評価するため，下記の関係式を用いて実験結果を整理した．

1. 仮定：空気は溝のみを流れ，伝熱面は溝の表面のみとする．水の流量は少量のため無視する．
2. $Re = \frac{ud}{\nu}$
3. $Q = NhA\Delta T$
4. $Nu = \frac{hd}{\lambda}$

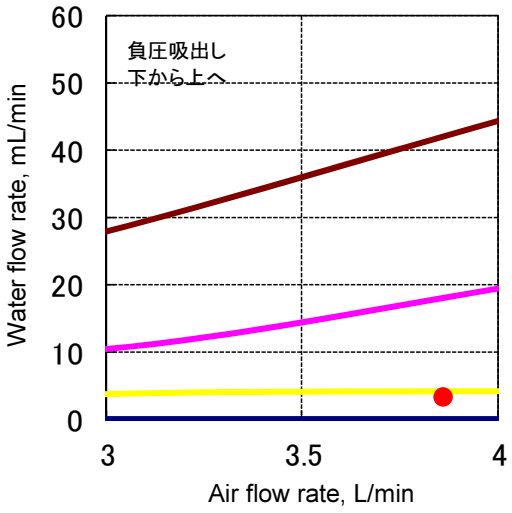
ここで，Re は Reynolz 数，u は空気流速 (m/s)，d は水力相当直径 (m)，ν は動粘性係数 (m^2/s)，h は熱伝達率 (W/m^2/K)，λ は空気の熱伝導率 (W/m/K)，Q は発熱量 (W), A は 1



(a) Without channel



(b) With channel (pore diameter: 450 μm)



(b) With channel (pore diameter: 800 μm)

Fig. 4.19 Amount of water in porous media

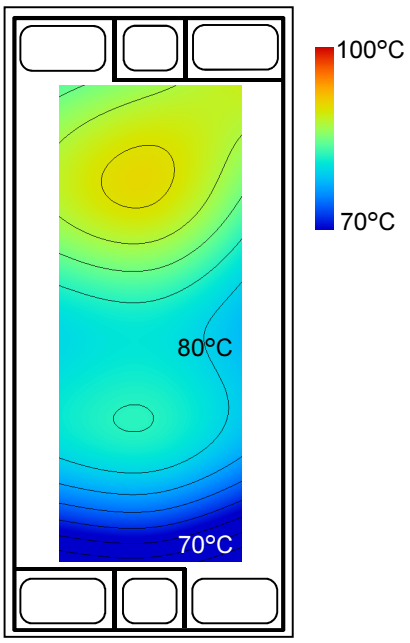


Fig. 4.20 Temperature distribution by simulated heater

本の溝当たりの伝熱面積 (m^2)，N は溝本数，Δ T は温度差 (K)，Nu は Nusselt 数である．

Fig. 4.21 は，気孔径 450 μm の多孔質流路に対して，注入水量が 6 ml/min（顕熱冷却流量比 4%）の条件における溝基準 Re 数と溝基準 Nu 数の関係を示す．図中の実線は，強制対流における管内流の Nu 数であり，層流となる本実験では，壁面の熱流束が一定と仮定すると，Re 数に無関係に 4.36 となる．図中の 140 WR のみ，流れ方向は上部が入口で下部が出口であり，それ以外は下部が入口で上が出口の構成である．水を注入した場合には Re 数が増大するとほぼ直線的に Nu 数が増加していることから伝熱性能が増加していると判断できる．これは Re 数が大きな条件では，空気量が増加したことに伴い蒸発量が増加しているためである．単なる空気での冷却に比べて 3〜5 倍程度の冷却性能が定格水量の 4% で得られることが分かる．また，流れ方向に関係なく冷却性能が発揮されることが分かった．

4.4.3 実 MEA による発電評価

顕熱冷却時のセパレータの性能

カソード空気に水を直接注入し，その蒸発潜熱による冷却を中心にした潜熱/顕熱併用冷却で溝付き多孔質利用の基礎検討を進めているが，ベースとなる溝付き多孔質の顕熱冷却性能，即ち，直接水を注入しない条件における発電性能を把握するため，それぞれの溝付き多孔質流路セパレータを用いた発電試験を行った．カソード側にはバブラにより加

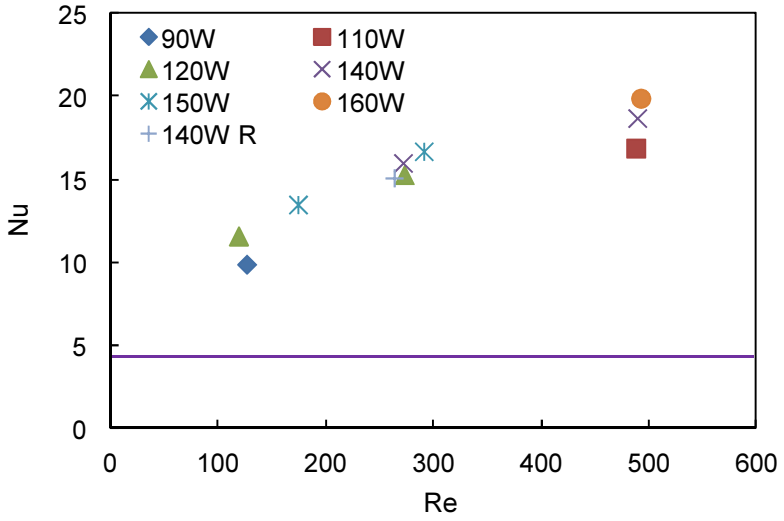


Fig. 4.21 Heat transfer characteristics

湿した空気のみ供給した．試験条件は，アノード側水素は燃料利用率 Uf を 70%，供給温度 70°C，加湿温度 70°C，カソード空気は，酸素利用率 Uo を 40% 供給温度 70°C，加湿温度 70°C で，このとき，冷却水は，供給温度 75°C，水量 500～650 mL/min 供給した．Fig. 4.22 は電流-電圧，出力特性を示す．非一様格子流路は電流密度 2.0 A/cm^2 でセル電圧 0.497 V，セル電力 0.994 W/cm^2 に達した．格子流路は電流密度 1.7 A/cm^2 でセル電圧 0.5 V，セル電力 0.84 W/cm^2 に達した．並行流路は電流密度 1.4 A/cm^2 でセル電圧 0.52 V，セル電力 0.72 W/cm^2 に達した．さらに電流密度を上げることは可能であったが，カソード圧力差が外部リークテストで確認した値 110 kPa に迫ったため，電流密度を上げるのは中止した．いずれの流路も高電流密度まで作動可能で，溝を形成しても発電性能の低下を招く恐れはないと判断できる．

冷却構成の検討

Fig. 4.23 に各冷却構成により電流密度 0.2 A/cm^2 の条件で発電試験を行った際のセル温度を示す．横軸は顕熱冷却で必要となる冷却水量に対して，カソード側流路および冷却セルへ供給した水量である．縦軸は，発電面内の最高セル温度とした．Fig. 4.17(b) の構成は，水が発電セルへの導入時に冷却セルとカソード流路側へ分岐しているため，全体水量は一定として冷却セルへの供給量を 3，4，5 ml/min と変化させた．なお，顕熱冷却水量比が 0.2 の条件において，全体の水量は約 6 ml/min 相当となるため，冷却セルへの供給量が 3 ml/min では，約半分が冷却セルへ，残り半分がカソード側流路へ供給されることになる．試験結果より，Fig. 4.17(b) の構成において，冷却セル水量 3 ml/min でセル最高温度を 75°C 以下にするためには，顕熱冷却水量比が 0.2 以上必要である．冷却セルへ供

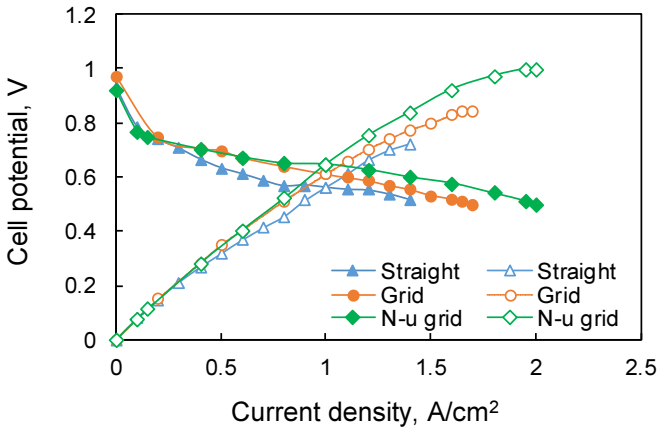


Fig. 4.22 Cell performance at conventional sensible heat cooling with 100% humidified air supply

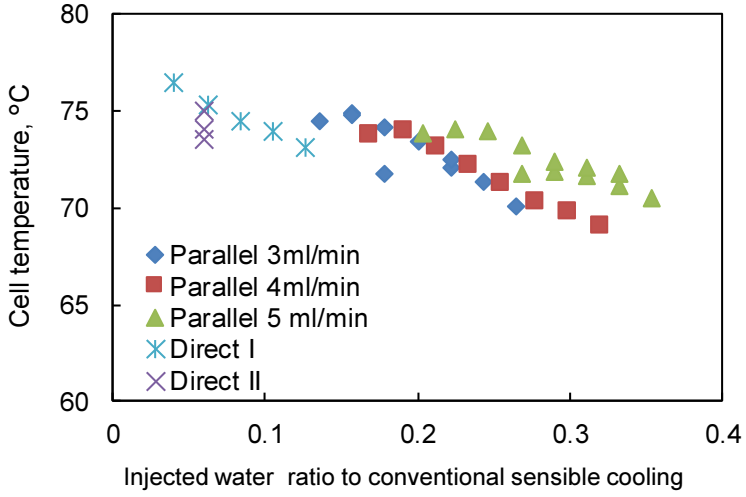


Fig. 4.23 Cell temperature and amount of water

給する水量が一定であるため，冷却セルにおける除熱量は一定である．顕熱冷却水量比が大きくなれば，発電セル側へ供給される水量が増加することから，セル温度の変化分が発電セル内での冷却である．

一方，Fig. 4.17(c) の Direct injection では，Fig. 4.17(b) の構成が水量比 0.2 で実現したセル最高温度 74°C をその半分の水量比 0.1 で達成できた．これは，Fig. 4.17(b) の構成では冷却水が発電セル入口で分岐し，カソードラインに供給した水の蒸発による潜熱冷却と，冷却セルに供給した水の顕熱冷却効果を並列に機能させるには，相対的に多くの水量を必要とするためである．従って，Direct injection では冷却セルを通過した水が全量発電セルに供給されるため，蒸発潜熱による冷却で発電に伴う熱の除去を十分に可能であるこ

とが示唆され，燃料電池冷却機構に蒸発潜熱による冷却機能を導入した場合にシステムに必要な冷却水量を従来の顕熱冷却と比較して 1/10 以下にできることになる．Fig. 4.17(d) の構成も Fig. 4.17(c) と同等の冷却性能であると判断できる．しかしながら，システム構成を考えた場合，冷却セルへ供給する水と混合させるための微量空気供給の制御が追加され，冷却効果の向上とのバランスを考慮すると，Fig. 4.17(c) の構成が実際の発電システムに適していると判断できる．

潜熱・顕熱併用冷却特性

蒸発潜熱および顕熱を併用した冷却実験結果を示す．平行溝流路は，電流密度 0.8 A/cm^2，グリッド流路は，電流密度 1.0 A/cm^2 までの実験結果を示す．FC 温度を速やかに昇温するため 0.4 A/cm^2 以上になってから水を注入して顕熱冷却水比を 5% 前後にした．

Fig. 4.16 に示した多孔質流路セパレータを用いて，顕熱および潜熱を組合せた冷却の評価を行った．Fig. 4.24 は，実験中のセル電位および最小および最大セル温度のプロファイルを示す．電流密度は開回路電圧から 0.6 A/cm^2 まで徐々に増加させ約 3 時間保持し，その後 0.8 A/cm^2 まで増加させた．自己発熱により電流密度が上昇するとともにセル温度が上昇した．Fig. 4.3 の試算でも述べたように，セル温度が低い条件では飽和蒸気圧が低いため，水を注入しても蒸発させる余裕はない．そのため，セル温度が約 60°C に達した後に MEA のドライアウトによるセル抵抗の増加が確認されたため，水の注入を開始した．セル電圧は長時間安定しているように見えるが，水注入後に瞬間的にセル電圧が降下する現象が確認された．これは，空気入口マニホールドにおいて注入水が滞留し，間欠的に多孔質流路へ水が供給されたためと考えられる．今後，セル電位の変動を起こさない水供給方法を検討する必要がある．0.6 A/cm^2 の電流密度における平均セル電圧は 0.606 V であり，標準偏差は 12 mV である．従来の顕熱熱冷却に対して 10% の水を注入することにより，80°C 前後で安定してセル温度を維持することができた．また，セル温度が定常状態になった後の最低温度と最高温度の差は 2.8°C であった．

Fig. 4.25 は，電流密度に対してプロットした顕熱および潜熱併用冷却における発電特性を示す．Fig. 4.25(a) は平均セル温度の変化を示す．直線流路は，電流密度 0.5 A/cm^2 で一様グリッド流路の温度を超え，0.75 A/cm^2 で 80°C に達した．一様および不均一グリッド流路両方で，温度は 0.8 A/cm^2 まで徐々に上昇したが，1.0 A/cm^2 でさえ約 80°C で安定した．Fig. 4.25(b) は，顕熱と潜熱併用冷却と従来の顕熱熱冷却の水量を比較したものである． 電流密度 0.4 A/cm^2 以上でカソード流路に冷却水を供給した．一様グリッド流路では，1.0 A/cm^2 において顕熱冷却水量の 6% 未満で冷却が可能であり，顕熱と潜熱の併用による冷却は，高電流密度で効果的に行われると考えられる．Fig. 4.25(c) に電

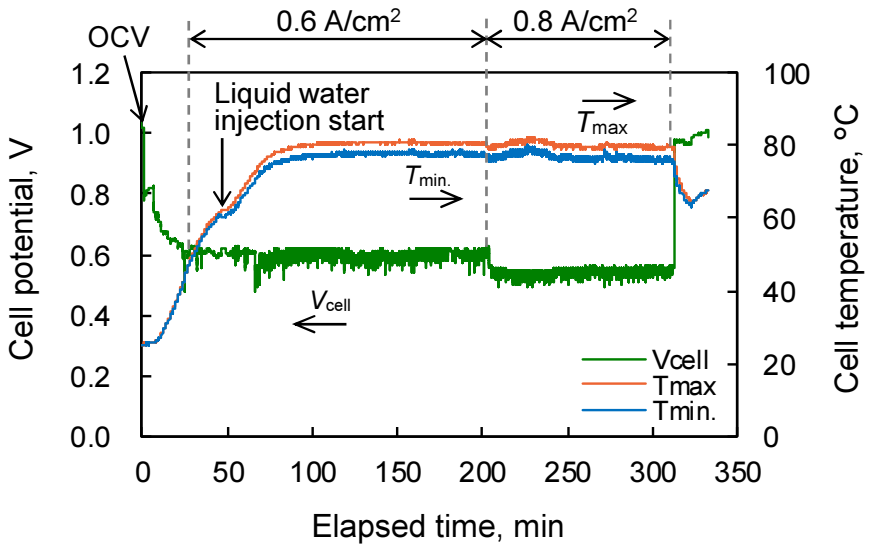
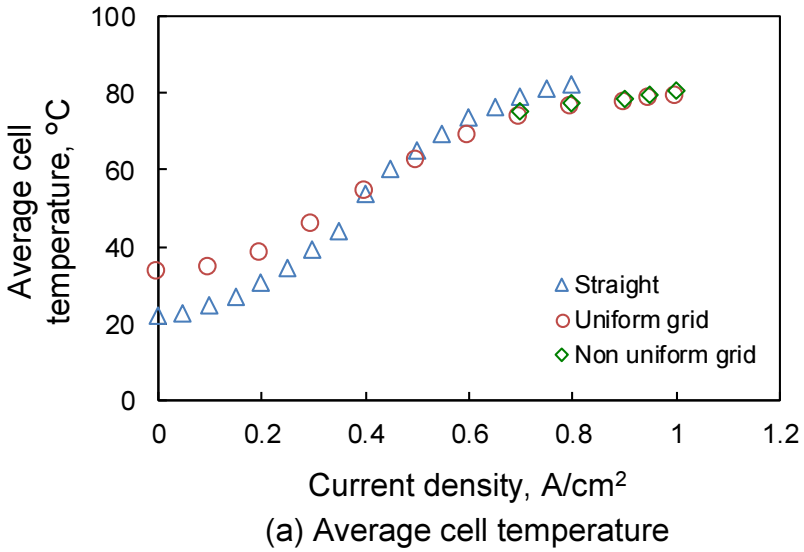


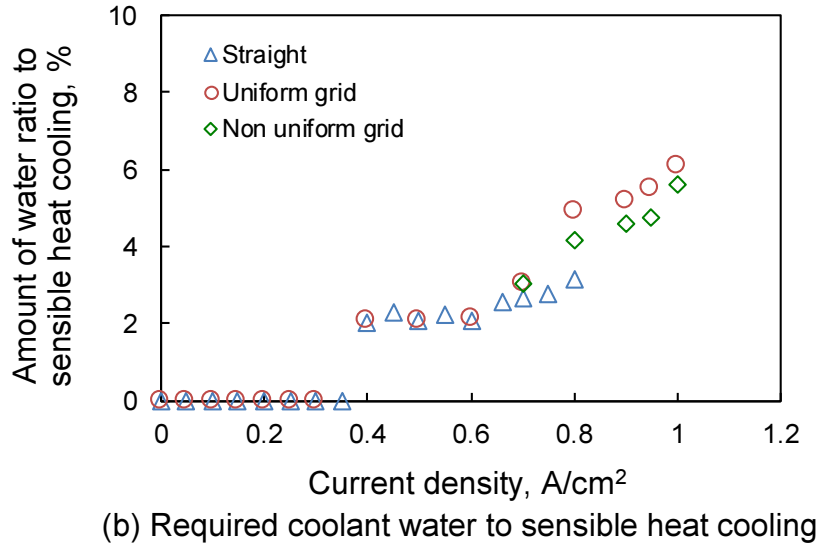
Fig. 4.24 Cell performance during combination cooling

流 - 電圧特性を示す． 比較として空気を 60%RH で加湿し顕熱冷却をした条件の特性も示した．顕熱および潜熱併用冷却では，カソード流路に液体の水が供給されているにもかかわらず，濃度過電圧の影響は電流密度 1.0 A/cm^2 でも現れなかった．また，顕熱および潜熱併用冷却を使用したすべての流路は，60%RH 加湿で顕熱熱冷却を利用する条件より高いセル電圧を示した．これは，多孔質流路における冷却と加湿の両方にカソード空気に直接水を注入することが有効であることを示している．この効果は，多孔質流路の耐フラッディング特性に起因すると考えられる．

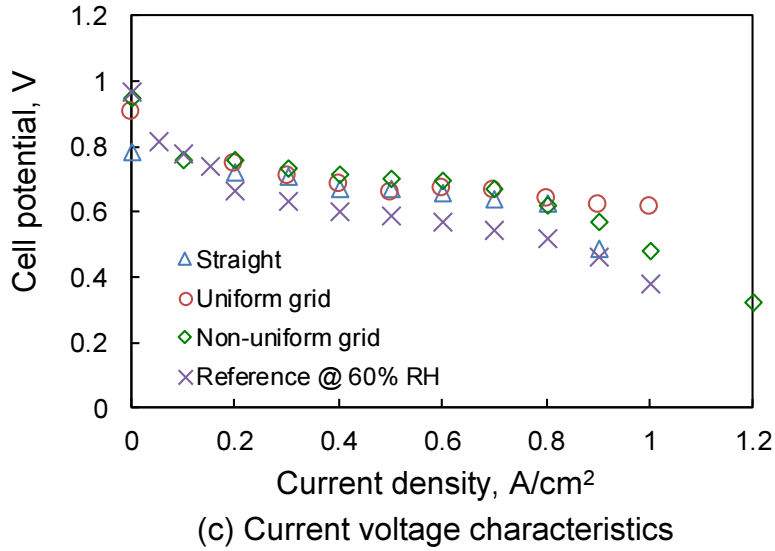
Fig. 4.26 は，顕熱冷却に対して冷却水量約 6% で顕熱および潜熱併用冷却をした際の面内温度分布を示す． 直線流路および一様グリッド流路は電流密度 0.75 A/cm^2 の結果を，不均一グリッド流路は 1.0 A/cm^2 の結果を示す．最高温度と最低温度はそれぞれ，直線流路では 86°C と 79.5°C，一様グリッド流路では 82.7°C と 68°C，不均一グリッド流路では 98.2°C と 89.6°C が得られた．すべての流路において流路中心付近で比較的高い温度の部分が計測された．直線流路では圧力差が大きいために，冷却水が流路全体に広がると考えられ，一様な温度分布が得られた．一様グリッド流路では温度分布に偏りはあるものの，平均温度は直線流路より低くなった．水量は顕熱冷却の 6% 以下に減少することができたが，より高電流密度作動を実現するためには，温度分布をより均一にすることが必要である．



(a) Average cell temperature



(b) Required coolant water to sensible heat cooling



(c) Current voltage characteristics

Fig. 4.25 Characteristics of cooling ability and cell performance during combination cooling

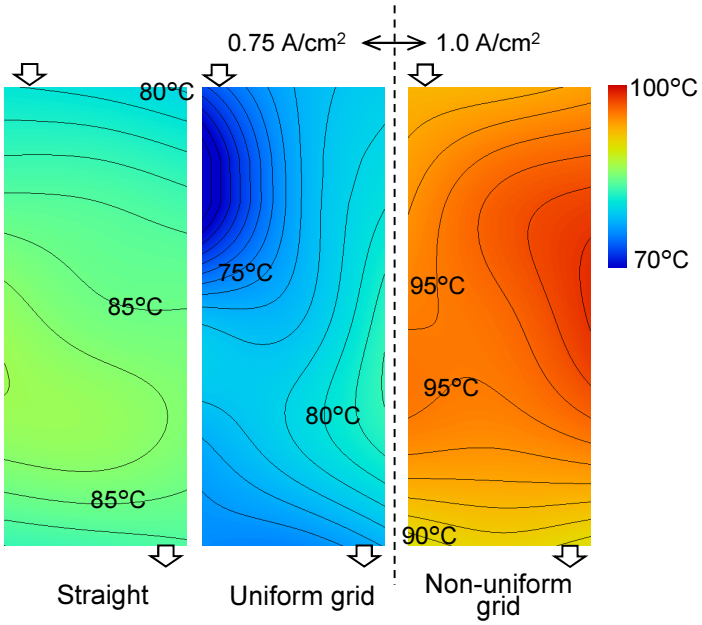


Fig. 4.26 Temperature distribution

4.5 結論

PEM FC スタックの高出力密度化の一環として，水の蒸発潜熱を利用し，冷却水流量および冷却セル数削減について検討した．カソード側多孔質流路セパレータに対して，流路に直接水を注入する構成で可視化および発電試験を行い冷却性能を比較した結果，下記の知見を得た．

1. 多孔質流路に直接注入した水の蒸発潜熱を利用すると，除熱能力の向上により冷却水量を従来主流である顕熱冷却に比べ 10% 以下の水量で燃料電池の温度管理が可能である．
2. 注入水の蒸発に伴う内部加湿により，カソード流路へ供給するガスは無加湿で供給しても電流密度 1.0 A/cm^2 まで発電可能である．
3. カソード流路に直接水を注入することにより，セル電圧に脈動が生じた．これは，マニホールドに水が滞留し，セルへの水の供給が間欠的になったためであり，滲みだすように連続で供給する方法の検討が必要である．

本章の参考文献

[1] Frano Barbir. *PEM Fuel Cells: Theory and Practice*. Academic Press, 2005.

[2] Joseph O Hirschfelder, Charles F Curtiss, Robert Byron Bird, and Maria Goeppert Mayer. *Molecular theory of gases and liquids*, Vol. 26. Wiley New York, 1954.

第 5 章　結論

5.1　結論

本論文では，固体高分子形燃料電池セパレータの流路構造に対して，高電流密度化および内部加湿による低加湿運転，冷却セルのガス流路への統合に関して検討をし，燃料電池スタックの高出力密度化に関する設計指針を明らかにすることを目的とした．高電流密度化には，電子伝導とガス供給が発電面内で偏りなく構成されることが必要である．セパレータが，隣接するガス拡散層に電子を伝導するリブとガスを供給する流路を微細化することで偏りを小さくできるが，この極限構造として，本研究では多孔質体を流路に採用した．多孔質体の細孔径分布にオーダーの異なる 2 種のピークを有する多孔質構造により，生成水の増加によるフラッディングが懸念される高電流密度領域の性能向上を図り，燃料電池スタックの高出力密度化の指針を得た．さらに，多孔質体は高比表面積であり，対流熱伝達の向上が期待できる．この特徴を利用して，水の蒸発潜熱による冷却とすることで，カソード側ガス流路内部に冷却機能を統合し，冷却水流量低減が可能であること，セル内部での加湿ができ，外部加湿機構を削減でき，さらなる高出力密度化の指針を得た．

5.1.1　多孔質流路セパレータによる燃料電池の高電流密度化

PEM FC を高電流密度で作動させるため，反応ガス流路に多孔質体を適用した多孔質流路セパレータを製作し，ぬれ性，反応ガス相対湿度，内部抵抗の影響を評価するため，発電試験を実施し，以下の知見を得た．

1. カソード側多孔質流路のぬれ性は，全面同一のぬれ性処理の場合，疎水処理より親水処理の方が高電流密度で良好な発電性能を示す．
2. 多孔質流路を反応ガス流れと並行方向に 3 分割し，両端を疎水処理，中央を親水処理とすると，全面親水処理と同等の発電性能が得られた．これは，流路のぬれ性に分布を持たせることで性能向上が図れる可能性がある．
3. 気孔率 85% 以上の多孔質体を用いた多孔質流路セパレータは，反応ガスの相対湿度が高い条件において，溝流路セパレータと比べ高電流密度で作動可能である．
4. 細孔径分布に 2 つのピークを有する二元細孔多孔質体を多孔質流路セパレータに適用した．高加湿，高電流密度の条件でもガス拡散抵抗が低く，耐フラッディング性

に優れている．

5. 低加湿条件では高気孔率である多孔質体の低い熱伝導性，高い接触熱抵抗により除熱能力が悪く，高電流密度では電解質膜の乾燥に伴う発電性能の低下を引き起こす．

5.1.2 流路への水直接注入による冷却機能高効率化

高効率冷却による燃料電池システムの簡易化のため，カソード多孔質流路に直接水を注入し，冷却機能および内部加湿の検討をし，以下の知見を得た．

1. 多孔質流路に直接注入した水の蒸発潜熱を利用すると，除熱能力の向上により冷却水量を顕熱冷却に比べ 10% 以下の水量で燃料電池の温度管理が可能である．
2. 注入水の蒸発に伴う内部加湿により，カソード流路へ供給するガスは無加湿で供給しても電流密度 1.0 A/cm^2 まで発電可能である．
3. カソード流路に直接水を注入することにより，セル電圧に脈動が生じた．これは，マニホールドに水が滞留し，セルへの水の供給が間欠的になったためであり，滲みだすように連続で供給する方法の検討が必要である．

5.2 今後の課題

今後の課題として，以下が挙げられる．

1. 圧力損失の低減
   多孔質流路は溝流路に比べて圧力損失が高くなることから，適切な細孔径の選択，溝流路の加工などにより圧力損失の低減を図る必要がある．
2. セル電圧の安定化
   カソード流路に水を直接注入する場合，水の注入に同期してセル電圧の脈動が観察された．本研究では空気供給マニホールド上流の空気ラインに水を供給したことから，マニホールドに水が滞留してしまったことが原因と考えられる．電圧脈動を防止するためには，カソードセパレータに水供給孔を備え，冷却セルから直接水をカソード流路へ滲みださせる構成とするなど，安定した発電を実現できる水の供給方法を検討する必要がある．
3. スタックでの検証本研究では，単セルによる多孔質流路セパレータのより実用状態に近いスタック化による

謝辞

本論文執筆に当たり，大変多くの方のご支援により研究を進めることができました．改めて感謝の意を表します．

近久教授には研究内容に関して多角的な面からの解釈の仕方，水素エネルギー社会の実現に向けた社会の在り方，企業における博士のあるべき姿など様々な面から御指導していただきました．

田部准教授には実験データの解釈について，現象の理解に関わる基礎的な部分から議論を何度もさせていただき，投稿論文や学会発表の御指導をいただきました．

元日立製作所の小林成嘉氏、奥澤務氏，日立製作所の高橋宏氏，水上貴彰氏には研究当初から固体高分子形燃料電池の高出力密度化に関して御指導していただき，本テーマを推進することができました．

日立金属冶金研究所の伊達賢治氏には，高電流密度作動における気液二相流に適する多孔質構造に関して二元細孔多孔質構造についてご助言をいただくとともに供試体の試作にご協力していただきました．

最後に，仕事と学業の両立を支えてくれた家族に感謝します．

平成 29 年 8 月

小境正也