

# 発泡金属を流路に用いたパッシブ型直接メタノール燃料電池の発電性能に関する研究

## Performance of a Passive Type Direct Methanol Fuel Cell with Metal Foam Flow Fields

宇藤 真宏<sup>\*1</sup>、神田 敦<sup>\*2</sup>、首藤登志夫<sup>\*2</sup>

Mahiro Utou<sup>\*1</sup>, Atsusi Kanda<sup>\*2</sup>, Toshio Shudo<sup>\*2</sup>

<sup>\*1</sup>首都大学東京 大学院理工学研究科

Graduate School of Science & Engineering, Tokyo Metropolitan University

<sup>\*2</sup>首都大学東京 大学院都市環境科学研究科

Graduate School of Urban Environmental Sciences, Tokyo Metropolitan University

**概要：**パッシブ型直接メタノール燃料電池（パッシブ型 DMFC）は、反応物供給ポンプを持たないためシステムの小型化が容易であり、小型電子機器等の電源としての応用が期待されている。しかし、電極反応により生じる副生成物の影響で反応物の供給性が低下するという問題がある。本研究では、アノード流路内における物質移動性向上に着目し、発泡金属による金属多孔体をアノード流路として採用する効果について実験による検討を行った。実験の結果、発泡金属をアノード流路として採用することで高い発電出力密度及び発電持続時間が得られることが示された。また、本実験の範囲ではアノード流路に用いる発泡金属の空孔径が大きいほど発電性能が高い傾向がみられた。

**Abstract :** The passive type direct methanol fuel cell (DMFC) is an attractive power source for portable devices due to its simple structure. However, the passive type DMFC has a disadvantage of instability of reactants supply and products removal. This study focused on the mass transfer on the anode and utilized a metal foam as anode flow field to reduce the mass transfer resistance. The experimental results show that the power density and operable duration increases with the pore size of the porous flow field.

**Key Words :** Direct methanol fuel cell, Passive reactants supply, Porous flow field, Metal foam, Permeability

## 1. 緒言

直接メタノール燃料電池（DMFC）は燃料極（アノード）にメタノール水溶液を、酸化剤極（カソード）に空気を供給することで電気を取り出す発電装置である。燃料のメタノールは常温常圧で液体であるため可搬性や備蓄性に優れており、停電時などに用いる非常用電源としても有望である。更に、パッシブ型の DMFC は燃料や酸化剤の供給にポンプを用いないため、システムの小型化が可能であり、小型電子機器等の電源としての利用が期待される。しかし、反応物供給を自然対流に頼るパッシブ型 DMFC のアノード流路内では物質移動性がアクティブ型 DMFC に比べて低く、副生成物の二酸化炭素がアノード表面を覆いメタノール水溶液の供給が阻害されることで発電性能が低下するという問題が存在する<sup>1)</sup>。先行研究により、金属多孔体をアクティブ型 DMFC の流路に採用することでアノード

ド流路内の物質移動性が改善して発電性能が向上することが明らかになっており、アルミニウム製<sup>2)</sup> やステンレス鋼製の発泡金属<sup>3)</sup> の多孔体をアクティブ型 DMFC の流路に採用した研究が報告されている。しかし、これらの多孔体をパッシブ型 DMFC のアノード流路として採用した研究や、発泡金属内の物質移動性を定量的に評価し、発電性能に与える影響を調査した研究は行われていない。

本研究では、パッシブ型 DMFC のアノード流路内における反応物及び生成物の移動性の向上を目的として、ステンレス鋼製の発泡金属を流路に採用する効果について実験による検討を行った。

## 2. 実験装置及び実験方法

### 2.1 実験装置

実験に使用した膜電極接合体（MEA）の諸元を表 1 に

表 1 供試MEA諸元  
Table 1 Tested MEA specification.

|                  |                               |
|------------------|-------------------------------|
| PEM              | Nafion 212                    |
| Reaction area    | 25 cm <sup>2</sup> (5 × 5 cm) |
| Anode catalyst   | Pt–Ru 3.0 mg/cm <sup>2</sup>  |
| Cathode catalyst | Pt 1.0 mg/cm <sup>2</sup>     |
| Anode GDL        | Carbon paper                  |
| Cathode GDL      | Carbon paper                  |

表2 供試カーボンペーパー諸元  
Table 2 Tested carbon paper specification.

|           |                   |
|-----------|-------------------|
| Type      | Toray TGP-H-090   |
| Material  | Carbon fiber      |
| Size      | 50 × 50 × 0.28 mm |
| Porosity  | 78%               |
| Pore size | —                 |

表3 供試発泡金属諸元  
Table 3 Tested metal foam specification.

| Type      | Metal foam          |                     |                     |
|-----------|---------------------|---------------------|---------------------|
|           | 1                   | 2                   | 3                   |
| Material  | SUS316L             | SUS316L             | SUS316L             |
| Size      | 50 × 50<br>× 0.3 mm | 50 × 50<br>× 0.3 mm | 50 × 50<br>× 0.3 mm |
| Porosity  | 80.5%               | 81.5%               | 81.4%               |
| Pore size | 50μm                | 150μm               | 300μm               |

示す。また、アノード流路として使用したカーボンペーパー及び発泡金属<sup>4)</sup>の諸元を表2及び表3に、また流路表面の様子を図1に示す。使用した発泡金属はSUS316Lステンレス鋼製の粉末を発泡焼結したものであり、平均空隙径は50  $\mu\text{m}$ 、150  $\mu\text{m}$ 、300  $\mu\text{m}$ である<sup>2)</sup>。本研究では、これらの流路の比較対象として、同一の寸法及び同程度の空隙率を有するカーボンペーパー（東レ TGP-H-090）を用いた。図1に示すように、カーボンペーパーは線径が数  $\mu\text{m}$  の炭素繊維が織り重なることにより空隙が形成されるが、発泡金属は流路内部に存在する空孔が互いにつながることで空隙が形成される。本研究では、これらを燃料電池に組み込んで発電実験を行い発電性能に与える影響について検討を行った。実験装置の概要を図2に示す。セル温度及び燃料温度は恒温槽（アズワン DOV-450P）により40  $^{\circ}\text{C}$ に管理した。アノードには5 wt% メタノール水溶液を20 g 充填し、カソードには無加湿の乾燥空気をニードルバルブと熱式質量流量計（アズビル CMS005）によって流量を1000  $\text{cm}^3/\text{min}$  となるよう調節しながら供給し

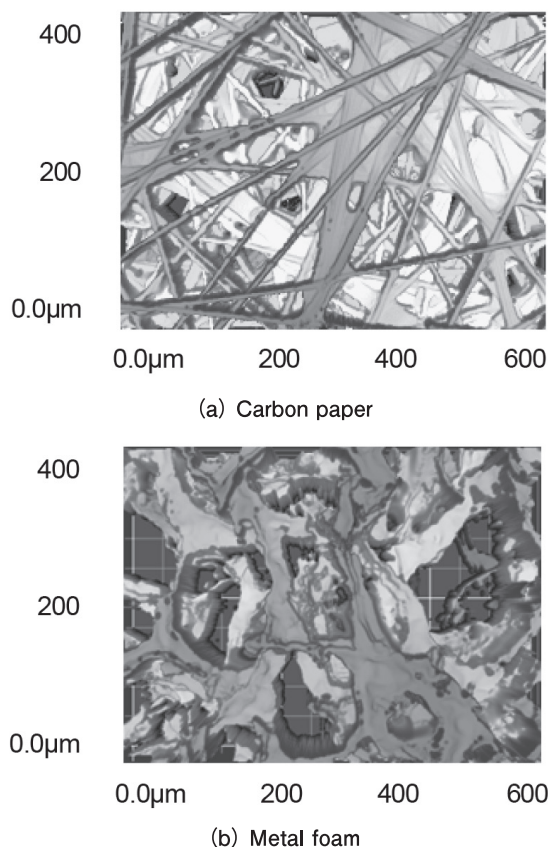


図 1 流路表面の拡大図  
Fig. 1 Magnified figure of flow fields.

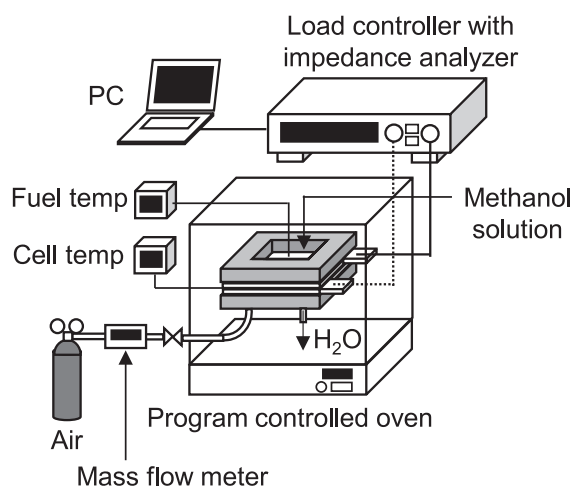


図2 実験装置概要  
Fig. 2 Experimental system.

た。なお、本研究ではアノード流路内における反応物及び生成物の移動性について調べるため、カソードへの酸化剤供給にはポンプ圧を用いた。発電性能評価には、燃料電池用インピーダンス解析装置（菊水電子工業、KFM2030）を用い、IV測定及び定電流密度測定を行った。

## 2.2 交流インピーダンス測定

本研究では、発電中に一定の周波数で交流インピーダンス測定を行い、抵抗分極を測定した。図3に本研究で用いた燃料電池の等価回路を示す。この等価回路は燃料電池における電荷移動抵抗 $R_{ct}$ 、燃料電池内部の電極と電解質膜の電気二重層容量 $C_{dl}$ 、反応抵抗 $R_{re}$ を含む回路であり、回路に流れる電流の周波数を調整することで電荷移動抵抗や反応抵抗と電荷移動抵抗の和に起因するインピーダンスを測定することができる。

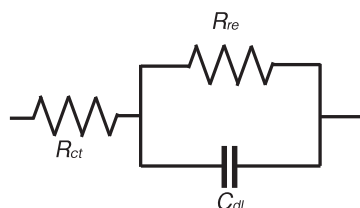


図3 等価回路  
Fig. 3 Equivalent circuit.

図3の等価回路において、コンデンサー $C_{dl}$ による容量リアクタンス $X_c$ は次式で示され、角周波数 $\omega$ の関数となる。

$$X_c = \frac{1}{j\omega C_{dl}}$$

よって、等価回路における合計インピーダンス $Z$ の理論式は次式で表され、実部が抵抗分極に起因する値となるように交流電流の周波数を調整し、抵抗分極を測定する。

$$Z = R_{ct} + \frac{R_{re}}{1 + \omega^2 R_{re}^2 C_{dl}^2} - j \frac{\omega R_{re}^2 C_{dl}}{1 + \omega^2 R_{re}^2 C_{dl}^2}$$

## 2.3 透水試験

本研究で使用した発泡金属流路の空隙内をメタノール水溶液が透過する際の移動性を把握するために、以下に示すダルシーの法則を用いて透水係数を算出した。

$$v = -ki$$

この式は、1次元浸透流の運動方程式として用いられている。ここで $v$ は流速、 $k$ は透水係数、 $i$ は動水勾配で多孔質中を流れる際に消費されるエネルギーを示す。動水勾配は、水頭差 $h$ と試料中を流れる長さ（浸透長） $L$ との比、 $i = h / L$ で表される。この式に基づいて、浸透長 $L$ 、断面積 $A$ の試料層を流体が透過する時、透過前の圧力水頭を $h_1$ 、透過後の圧力水頭を $h_2$ 、透過した流体の流量を $Q$ とすると次式が導かれ、 $k$ は透水係数を表す<sup>5)</sup>。

$$\frac{Q}{A} = k \frac{h_1 - h_2}{L}$$

透水試験に使用した実験装置の概略を図4に示す。合計面積 $A$ の孔を有するコレクターで厚さ $L$ の多孔体流路を挟んだ状態でセル内部に固定し、断面積 $a$ のメスシリンダーをセルにパイプで接続した。本研究では多孔体の透水係数を正確に測定するため、変水位透水試験を行った。変水位透水試験では、ある時間の水頭差を基準として一定の水頭差に到達するまでの時間を測定することで透水係数を算出する。本実験では、装置の内部を全て純水で満たし、ある時間 $t_1$ で水頭差 $h_1$ を与え、水頭差が $h_2$ に達するまでの時間 $t_2$ を測定することで透水係数を算出した。透水係数 $k$ は、ダルシーの法則を元に次のように導出した式から算出される。

断面積 $a$ のメスシリンダーの水位が $dt$ 時間に $dh$ だけ低下したなら、その水量 $dq$ は、

$$dq = -adh$$

また、動水勾配を $i$ とすると $dq = -kAidt$ であるから、

$$dq = -kAidt = kA(h/L)dt$$

この式を変数分離して積分すると

$$\begin{aligned} -\frac{1}{h}dh &= kA \frac{1}{aL} dt \\ -\int_{h_1}^{h_2} \frac{1}{h} dh &= kA \frac{1}{aL} \int_{t_1}^{t_2} dt \\ -(\log_e h_2 - h_1) &= kA \frac{1}{aL} (t_2 - t_1) \\ \log_e \frac{h_1}{h_2} &= kA \frac{(t_2 - t_1)}{aL} \\ k &= \frac{aL}{A(t_2 - t_1)} \log_e \frac{h_1}{h_2} \end{aligned}$$

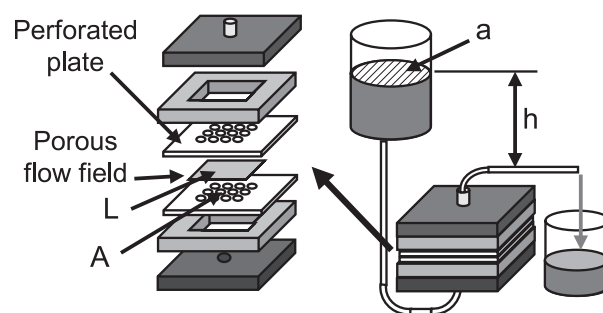


図4 透水試験実験装置概要  
Fig. 4 Experimental system for permeability test.

## 2.4 透気試験

本研究で使用した発泡金属流路の空隙内を二酸化炭素が透過する際の移動性を把握するために、ダルシーの法則を用いて流路の透気係数を算出した。浸透長  $L$ 、断面積  $A$  の試料層を空気が透過する時、透過前の空気圧力水頭を  $h_{a1}$ 、透過後の空気圧力水頭を  $h_{a2}$ 、透過した空気流量を  $Q$  とすると次式が導かれ、 $k_a$  は透気係数を表す。

$$\frac{Q}{A} = k_a \frac{h_{a1} - h_{a2}}{L}$$

試験に使用した装置を図5に示す。合計面積  $A$  の孔を有するコレクターで厚さ  $L$  の多孔体流路を挟んだ状態でセル内部に固定し、空気入口と出口を、差圧系（長野計器 GC62）を経てパイプで接続した。空気出口は大気圧開放されており、空気入口から無加湿の乾燥空気をニードルバルブと熱式質量流量計（アズビル CMS005）によって供給し、試料透過前後の空気圧力差を測定した。

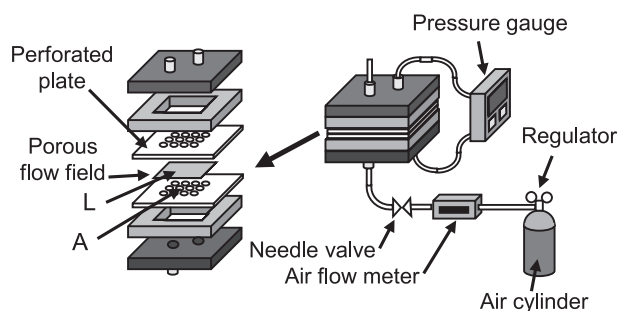


図5 透気試験実験装置概要

Fig. 5 Experimental system for air permeability test.

## 3. 実験結果

### 3.1 発泡金属が発電性能に与える影響

セルの締め付けトルクを 150cNm とし、カソード流量を 1000 cm<sup>3</sup>/min とし、燃料温度及びセル温度を 40℃ とし、発泡金属 50μm とカーボンペーパーをアノード流路として用いた際の発電性能を比較した結果を図6、7に示す。流路自体の抵抗や流路と GDL の接触抵抗等による抵抗分極の差は、IV 測定で生じた電圧差に比べて小さく、拡散分極による影響が支配的であると考えられる。これより、高電流密度域における電圧差が生じた原因は、2種類の流路内部の反応物及び生成物の移動性の差が燃料供給性に影響を与え、拡散分極に差が生じたためであると考えられる。図8に電流密度 0.15 A/cm<sup>2</sup> で発電中のアノード流路の様子を示す。流路表面に見える気泡は副生成物の二酸化炭素であり、発泡金属はカーボンペーパーに比べて多く

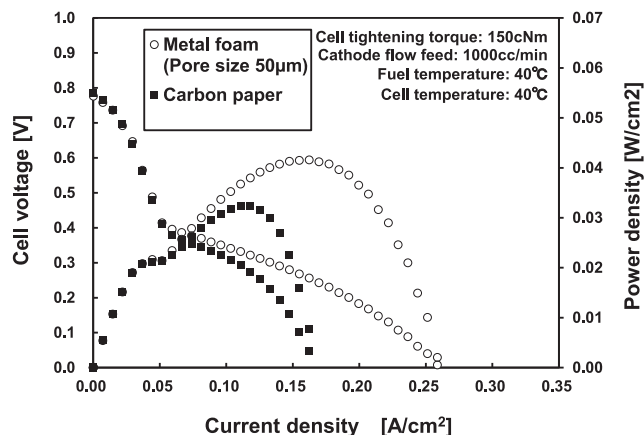


図6 多孔体を用いた場合の発電性能

Fig. 6 Cell performance with porous flow fields.

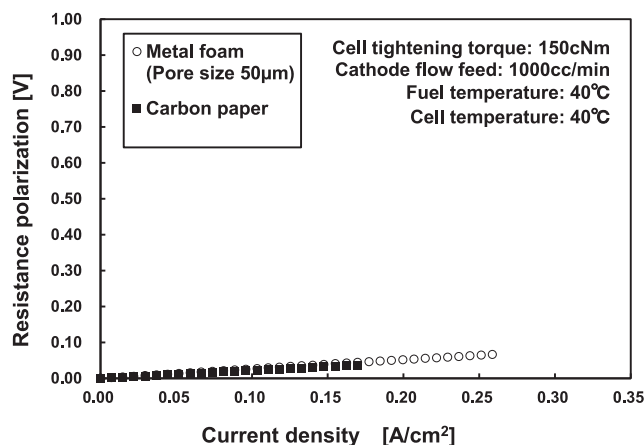
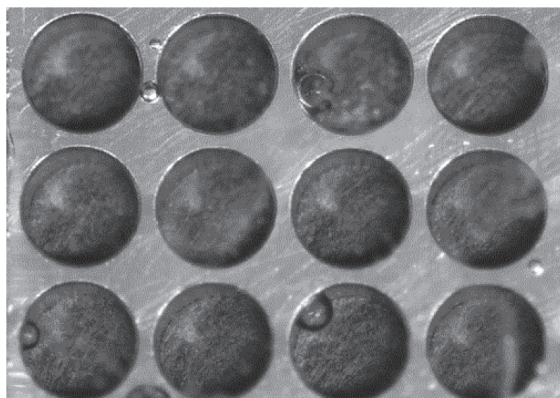


図7 多孔体を用いた場合の抵抗分極

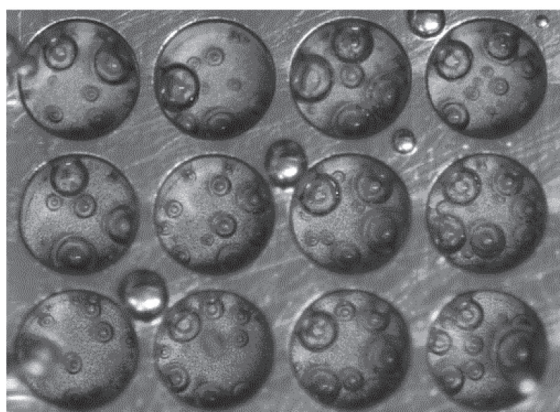
Fig. 7 Resistance polarization with porous flow fields.

の二酸化炭素を表面に排出していることが分かる。同一の電流密度に対して生成する二酸化炭素の量は同一であることを考慮すると、カーボンペーパーの内部及び GLD との接触部分には二酸化炭素が滞留しているが、発泡金属は二酸化炭素を滞留させることなく流路表面で排出していると考えられる。この影響について考察するために、図4、5に示す実験装置を用いて各流路の面に対する垂直方向の透水係数及び透気係数を測定した。その結果を図9、10に示す。本実験で用いた発泡金属の孔径は 50μm であり、カーボンペーパーに比べて透水係数及び透気係数が高いことが分かる。これより、カーボンペーパーは発生した二酸化炭素が発泡金属に比べて透過しにくい状態であるため、流路表面における気泡の排出量が発泡金属に比べて少ない結果となり、表面で排出されない二酸化炭素は流路内部や GDL との接触面に滞留していると考えられる。また、カーボンペーパーはメタノール水溶液が浸透しにくいため、流路内部の物質移動性が発泡金属に比べて低い状態であると





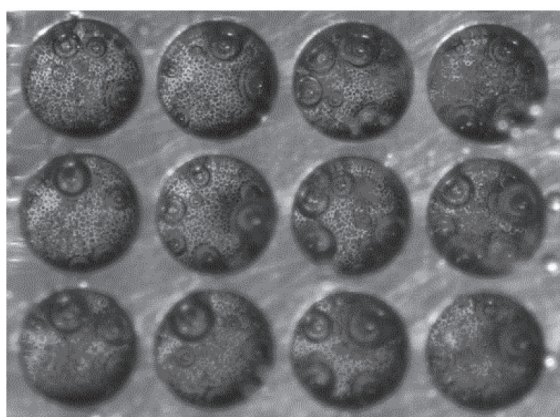
(a) Carbon paper



(b) 50μm



(c) 150μm



(d) 300μm

図8 アノード流路表面の様子 ( $0.15\text{A}/\text{cm}^2$ )  
Fig. 8  $\text{CO}_2$  bubble on anode flow field ( $0.15\text{A}/\text{cm}^2$ ).

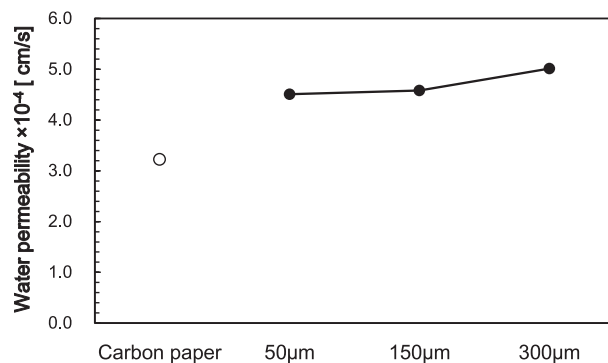


図9 多孔体流路の透水係数

Fig. 9 Permeability for porous flow fields.

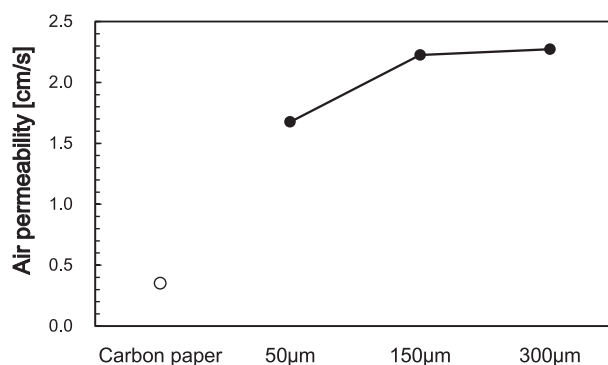


図10 多孔体流路の透気係数

Fig.10 Air permeability for porous flow fields.

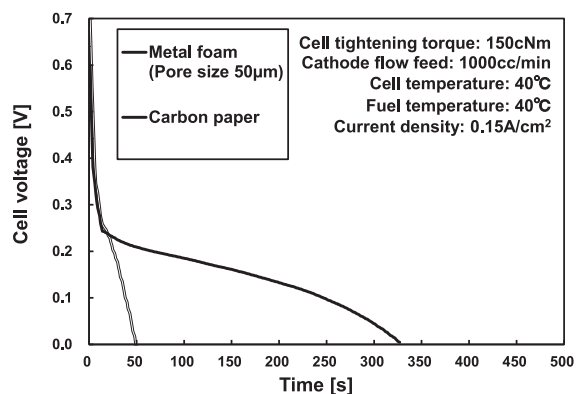


図11 多孔体を用いた場合の発電性能

Fig.11 Cell performance with porous flow fields.

考えられる。これより、発電量の増大に伴って副生成物の滞留が進行し燃料の供給性が悪化して、高電流密度域における大きな発電性能差が生じた可能性が高い。次に、同一の実験条件にて、電流密度を  $0.15\text{A}/\text{cm}^2$  に固定して発電を行った結果を図11に示す。カーボンペーパーを用いた条件ではおよそ50秒程度で発電が停止する一方で、発泡金属ではその6倍以上の327秒間に渡って発電の持続が可能となることが分かった。発電持続時間の増大に従って二

酸化炭素の生成量は増大するため、二酸化炭素の排出性に優れる発泡金属をアノード流路として用いることで、より長い発電持続時間が得られたと考えられる。以上より、発泡金属をアノード流路として使用したパッシブ DMFC では、高い最大出力密度及び長い発電持続時間が得られることが明らかになった。

## 3.2 発泡金属の空孔径が発電性能に与える影響

セルの締め付けトルクを 150cNm とし、カソード流量を 1000cm<sup>3</sup>/min とし、燃料温度及びセル温度を 40℃ とし、発泡金属の空孔径が発電性能に与える影響について検討した結果を図 12、13 に示す。流路自体の抵抗や流路と GDL の接触抵抗等による抵抗分極の差は、IV 測定で生じた電圧差に比べて小さく、抵抗分極が発電性能に差をもたらした可能性は低いと考えられる。これより、高電流

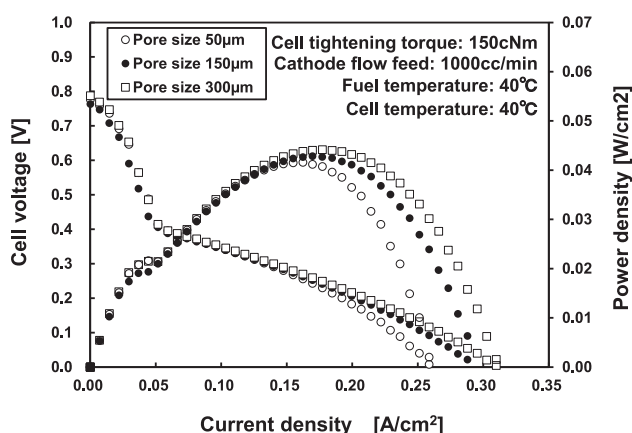


図12 異なる空孔径の発泡金属を用いた発電性能  
Fig.12 Cell performance for porous metal flow field with different pore size.

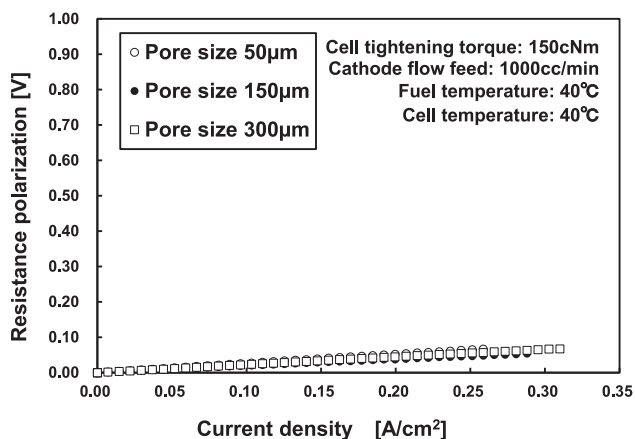


図13 異なる空孔径の発泡金属を用いた抵抗分極  
Fig.13 Resistance polarization for porous metal flow field with different pore size.

密度域における電圧差が生じた原因は、3種類の流路内部の反応物及び生成物の移動性の差が燃料供給性に影響を与え、拡散分極に差が生じたためであると考えられる。3種類の流路の寸法及び空隙率はほぼ同一であることを考慮すると、空孔径の差によりアノード流路内部における物質移動性が変化した影響で発電性能に差が生じた可能性が高いと考えられる。図 9、10 に示す透水係数及び透気係数が空孔径の増大に伴ってわずかに増大していることが分かる。これにより、3.1 項と同じ原理でアノード流路における燃料の供給性及び生成物の移動性が向上して拡散分極が低減するため、空孔径が大きいほど発電性能が高い傾向を示す結果となったと考えられる。次に、同一の実験条件で、電流密度を 0.15 A/cm<sup>2</sup> に固定して発電を行った結果を図 14 に示す。この結果から、空孔径が大きいほど発電持続時間が長いことが分かる。発電時間の増大に伴って二酸化炭素の量も増大するため、空孔径が大きいほどアノード流路内部における物質移動性が向上して生成物が滞留しにくい状態となるため、長時間に渡る発電が可能となったと考えられる。

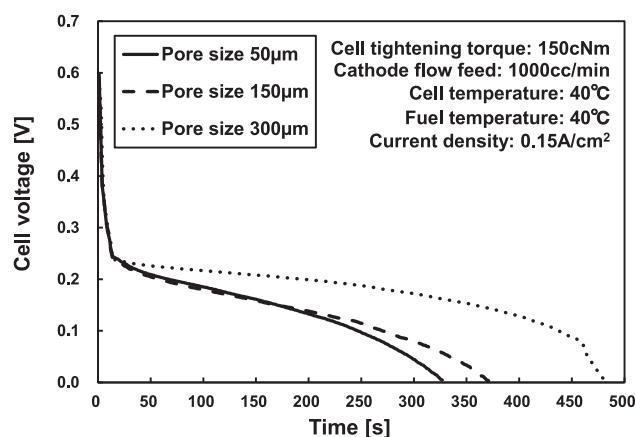


図14 異なる空孔径の発泡金属を用いた発電性能  
Fig.14 Cell performance for porous metal flow field with different pore size.

## 4. 結言

パッシブ型 DMFC において、発泡金属をアノード流路に採用することで流路内の反応物及び生成物の移動性が改善し、最大出力密度及び発電持続性能が向上した。50µm、150µm、300µm の空孔径を有する発泡金属をアノード流路として採用して実験を行った結果、空孔径が 300µm の発泡金属による多孔体流路を用いた場合に最も高い最大出力密度と長い発電持続性能が得られた。

## 謝辞

本研究において、三菱マテリアル株式会社から発泡金属材料の提供を受けた。

## 参考文献

- 1) T.S. Zhao, R. Chen, W.W. Yang, C. Xu : Small direct methanol fuel cells with passive supply reactants, *Journal of Power Sources*, **191**, 185-202 (2009)
- 2) S. Arisetty, Ajay K. Prasad, Suresh G. Advani : Metal foams as flow field and gas diffusion layer in direct methanol fuel cells, *Journal of Power Sources*, **165**, 49-57 (2007)
- 3) T. Shudo, K. Suzuki : Performance improvement in direct methanol fuel cells using a highly porous corrosion-resisting stainless steel flow field, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.33, No.11 (2008)
- 4) 長沼、首藤：極薄型多孔体金属セパレータを用いた直接メタノール燃料電池、第47回燃焼シンポジウム講演論文集、pp.306-307 (2009)
- 5) 石田哲郎：エクセル地盤環境学入門、インデックス出版、pp.1-4 (2005)