

# 小型・低コストエラスティックセパレータの開発

中北 賢司\*, 増井 孝実\*, 中村 修平\*\*

## Development of Elastic Separator for Downsizing and Reducing in Cost of Polymer Electrolyte Fuel Cells

by Kenji NAKAKITA, Takami MASUI, Shuhei NAKAMURA

In the PEFC (Polymer Electrolyte Fuel Cells), the cost of separator occupies 80% of main parts for 1kW PEFC. Thus, the cost down of the separator is a very important requirement for spreading PFEC. We cooperated with Mie University and developed elastic separator together. Particularly we took charge of assembling PEFC with the elastic separator and estimation-analysis of it. In result, it is indicated that the PEFC assembled with the elastic separator has ability equal to the PEFC assembled with glassy carbon separator as for the generation of electricity.

Key words: polymer electrolyte fuel cells, separator

### 1. はじめに

資源エネルギー庁長官の諮問機関である燃料電池実用化戦略研究会によると固体高分子型燃料電池 PEFC (Polymer Electrolyte Fuel Cells) システムは 2005 年に商品として導入できる段階にまで開発することが目標とされており, そのうち定置型家庭用コージェネレーションシステムでは 2007 年で 9 万 6 千台, 電力にして 9.6 万 kW 以上の設置が見込まれている. このためには PEFC の低コスト化が望まれている.

現在開発されている PEFC 用セパレータは厚さが 4mm 程度あり, 材質としては黒鉛類とフェノール樹脂などから成るガラス状セパレータ, またはステンレスなどの金属セパレータが主流となっている. しかし, ガラス状セパレータは反りなどからくる割れや切削加工による高コストが問題となっている. また, 金属セパレータは耐酸性を向上させるために表面に貴金属をコーティングさせることがコスト増につながっている. このため, 現在 PEFC においてセパレータの部材費は全コストの大半を占めており, PEFC の低コスト化にはセパレータの低コスト化が重要であるといえる.

本研究では, 三重大学で開発された熱可塑性樹脂をベースとした導電性複合体<sup>1)</sup>を用い, PEFC において主流であるガラス状セパレータにとって代るエラスチック (弾性) セパレータを開発し, PEFC のコスト及び容積の低減を図ることを目的としている.

内容としては, 球状, 針状, 鱗片状などのカーボンと, 樹脂の中から適当なものを選択し, それらを複合体に加工し, 熱物性・電気物性・機械的強度などの評価から最適な組み合わせを決定する. その複合体によってエラスティックセパレータを製作し PEFC (単セル) として組み上げ, 従来主に用いられているガラス状セパレータで組み上げた PEFC と比較・検討を行った. 比較は電流電圧特性試験および交流インピーダンス試験による内部インピーダンス評価に対して行った.

本事業は経済産業省平成 13 年度即効型地域新生コンソーシアム研究開発事業として三重大学と共同で行ったものである. 三重大学が担当した複合体の電気物性評価などの詳細は平成 13 年度地域新生コンソーシアム研究開発事業成果報告書<sup>2)</sup>に譲るものとし, 本報告では当工業研究部が担当したエラスティックセパレータで組まれた PEFC の評価・解析の部分について記す.

---

\* 機械情報電子グループ

\*\* 三重大学

## 2. PEFC 評価試験

開発したエラストックセパレータは厚さ 3mm, 抵抗率  $33\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$  である. 部材には鱗片状カーボン, EPDM (エチレンプロピレンゴム) を用いた. 図 1 に作製したエラストックセパレータ搭載 PEFC を示す.



図 1 エラストックセパレータ搭載 PEFC

図 2 はエラストックセパレータ搭載 PEFC を評価するための装置の構成図である. PEFC 評価装置は燃料電池運転部分と燃料電池性能評価部分から構成される. 燃料電池運転部分の加湿系はバブラー加湿方式を採用しており, 冷却水, 加湿水には超純水 (抵抗率  $18.3\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ ) を用いた. また, 燃料電池性能評価部分はインピーダンスメーター, 高速バイポーラ電源, 電子負荷装置からなり, パーソナルコンピュータから負荷電流値などを監視制御できるようになっている.

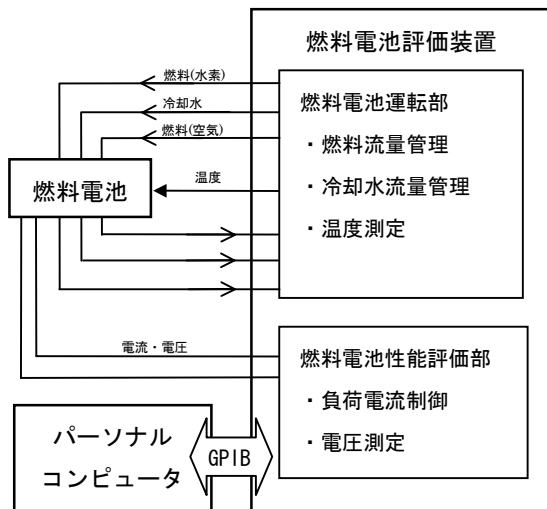


図 2 評価試験構成図

## 2. 1 電流電圧特性試験

燃料電池において, 開回路電圧 (無負荷) の状態から電流を取り出したときの電池電圧と電流 (密度) との関係測定する試験である. 本試験では燃料ガスの利用率を一定とした. 式 (1) に燃料ガスの流量計算式を, 表 1 に実験条件を示す.

$$\text{ガス流量 [NL/min]} = \frac{\text{負荷電流 [A]} \times 22.4 \text{ [NL/mol]}}{22.4 - \text{定数 } 96500 \text{ [C/mol]} \times \text{イオン価数} \times 60 \text{ [s/min]} \times \text{ガス利用率}} \quad (1)$$

表 1 電流電圧特性試験条件

背圧	大気圧
ガス利用率 ( $\text{O}_2$ )	40 [%]
ガス利用率 ( $\text{H}_2$ )	70 [%]
セル温度	55, 65, 70, 75 [ $^{\circ}\text{C}$ ]
冷却水流量	0.33 [L/min]
負荷電流密度	0 ~ 0.44 [ $\text{A}/\text{cm}^2$ ]

## 2. 2 交流インピーダンス試験

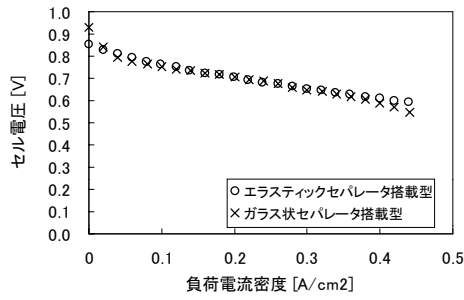
交流インピーダンス試験は, 燃料電池発電中に電極間に正弦波電圧を加え, そのときの応答波形から燃料電池の内部インピーダンスを測定する試験である. 表 2 に試験条件を示す.

表 2 交流インピーダンス試験条件

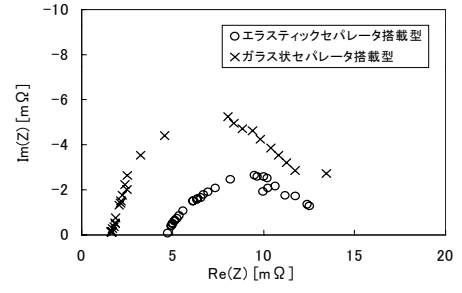
背圧	大気圧
ガス利用率 ( $\text{O}_2$ )	40 [%]
ガス利用率 ( $\text{H}_2$ )	70 [%]
セル温度	55, 65, 70, 75 [ $^{\circ}\text{C}$ ]
冷却水流量	0.33 [L/min]
負荷バイアス電流密度	0.2 [ $\text{A}/\text{cm}^2$ ]
重畳電圧周波数	1 ~ 10000 [Hz]

## 3. 評価試験結果

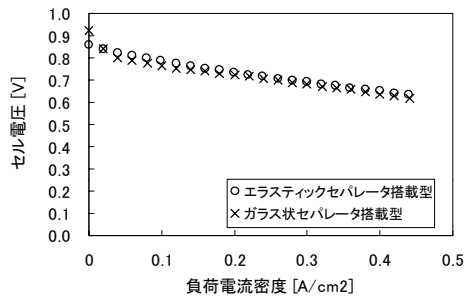
表 1 の試験条件で行った電流電圧特性試験の結果を図 3 に, 表 2 の試験条件で行った交流インピーダンス試験の結果を図 4 に示す. また, 図中には比較するため, 従来主に使用されているガラス状セパレータで組まれた PEFC に対して同様の試験を行った結果をあわせて示してある. 特に図 3 に示される電流電圧特性ではエラストック, ガラス状で大差のないことがわかる.



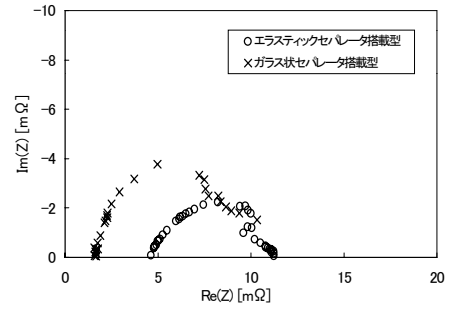
(a) セル温度 55°C



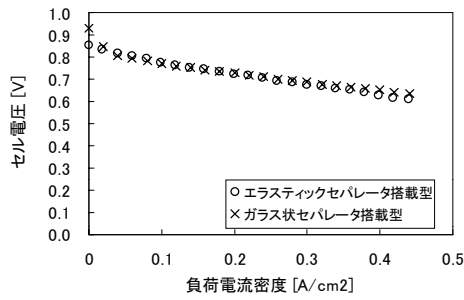
(a) セル温度 55°C



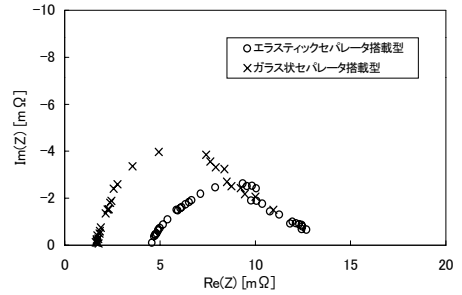
(b) セル温度 65°C



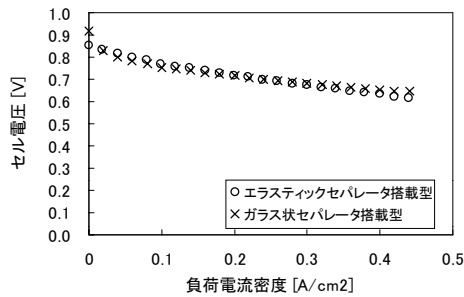
(b) セル温度 65°C



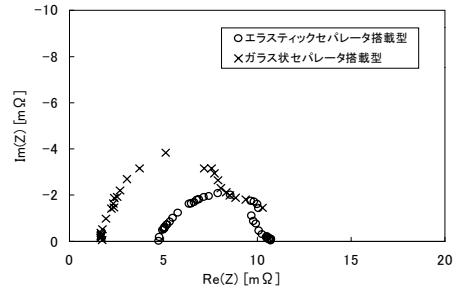
(c) セル温度 70°C



(c) セル温度 70°C



(d) セル温度 75°C



(d) セル温度 75°C

図3 電流電圧特性  
(H<sub>2</sub>利用率70% O<sub>2</sub>利用率40%)

図4 交流インピーダンスプロット (H<sub>2</sub>利用率70% O<sub>2</sub>利用率40% バイアス電流 0.2A/cm<sup>2</sup>)

## 4. 解析

### 4. 1 解析ソフト

実験で得られたデータを RC 等価回路でフィッティングするために、以下のように仕様を決定しインピーダンス解析ソフトを作製した。

#### 【インピーダンス解析ソフトの仕様】

- ・初期値, 回路数等の設定は不用とする。(等価回路は抵抗と RC 回路の直列接続と仮定)
- ・シミュレーション機能をつける。
- ・パラメータ推測アルゴリズムには最小二乗法を考慮した Gauss-Newton 法<sup>3)</sup>を用いる。
- ・プログラミング言語に JAVA 言語を用いる。
- ・データファイルはテキスト形式で読み書きができることとする。

以下にソフトのアルゴリズムを簡単に示す。

一般に電気化学反応における基本回路は図 5 (左) のように表される。<sup>3), 4)</sup> ここで  $R_s$  は燃料電池において部材が持つ固有抵抗と部材間の接触抵抗などの和 (オーミック抵抗),  $R_c$  は化学反応における反応抵抗,  $C_d$  は化学反応の際に生ずる電気二重層容量である。

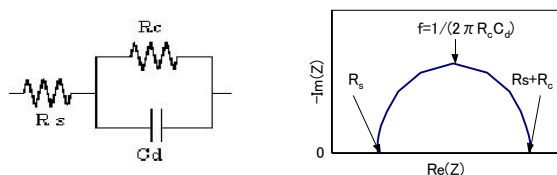


図 5 基本回路とインピーダンス複素平面表示

また、この回路のインピーダンスを複素平面上に描いたものは図 5 (右) のように表される。

この回路のインピーダンスは周波数  $f$  に対して式 (2) で表され、インピーダンスの実部と虚部を周波数  $f$  の関数としてプロットすると図 6 のようになる。

$$Z(f) = \left\{ R_s + \frac{R_c}{1 + (2\pi f R_c C_d)^2} \right\} + \left\{ \frac{-2\pi f R_c^2 C_d}{1 + (2\pi f R_c C_d)^2} \right\} i \quad (2)$$

ただし  $i = \sqrt{-1}$

図 6 より、それぞれの頂点や変曲点から基本回路における  $R_s$ ,  $R_c$ ,  $C_d$  の値を求めることができることがわかる。

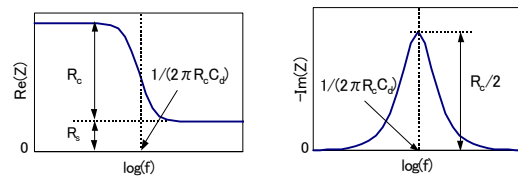


図 6 基本回路インピーダンスの実部と虚部

ところで、PEFC の内部インピーダンスは抵抗分極, 拡散分極, 活性分極などにより図 5 の回路が複数組み合わせられたものと考えられている。例えば, RC 回路が二つから成る図 7 (左) のような回路を考える。このインピーダンスの複素平面表示は図 7 (右) となる。

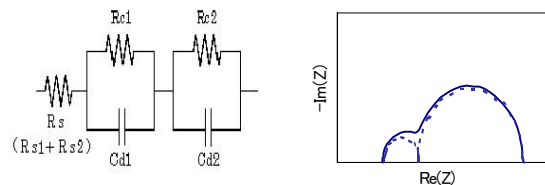


図 7 PEFC 等価回路例とインピーダンス複素平面表示

インピーダンスを実部, 虚部に分けて描くとそれぞれ図 8 のようになる。これらの波形は基本回路 (図 6) の波形を重ね合わせたものであることがわかる。

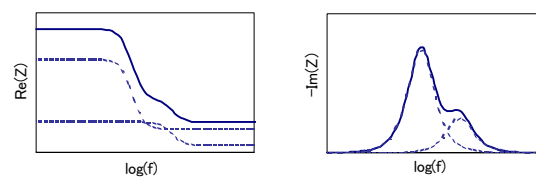


図 8 図 7 の回路インピーダンスの実部と虚部

つまり、図 8 の曲線を微分することなどにより変曲点を求め、波形分離することによっておおよその RC 回路の数やそれぞれのパラメータ値を求めることができる。

求められたおおよその値は Gauss-Newton 法を用いて最適値に近づけていく。ここで、Gauss-Newton 法について簡単に述べる。

得られた周波数データを  $f(j)$ , インピーダンス実部データを  $Z_R(j)$ , インピーダンス虚部データ

を  $Z(j)$  とする.  $j = 1, 2, \dots, N$  であり,  $N$  はデータ数である.

今, 実部  $Z_R(j)$  のみについて考える.  $Z_R(j)$  曲線の微分などによって, おおよそその基本回路数  $L$ , おおよそのパラメータ値 (初期値)  $R_{s1}, R_{c1}, C_{d1}, \dots, R_{sL}, R_{cL}, C_{dL}$  を求め, これらより式 (3) のようにベクトル  $\mathbf{p}$  を定義する.

$$\mathbf{p} = (R_{s1}, R_{c1}, C_{d1}, R_{s2}, R_{c2}, C_{d2}, \dots, R_{sL}, R_{cL}, C_{dL}) \quad (3)$$

式 (2) より,  $Z_R(j)$  のモデル  $C(j, \mathbf{p})$  を式 (4) で表す.

$$C(j, \mathbf{p}) = \sum_{k=1}^L \left( R_{s_k} + \frac{R_{c_k}}{1 + \{2\pi f(j) R_{c_k} C_{d_k}\}^2} \right) \quad (4)$$

モデルと観測データの残差二乗和を, 目的関数として式 (5) で定義する.

$$E(\mathbf{p}) = \sum_{j=1}^N s_j^2 \quad (5)$$

$$\text{ただし, } s_j = c(j, \mathbf{p}) - Z_R(j)$$

目的関数が最小値のときのパラメータの値が求めるものである. 目的関数が初期値に対して  $e$  だけ移動したとき最小値をとると仮定すると式 (6) が成り立つ.

$$\frac{\partial}{\partial p_i} E(\mathbf{p} + \mathbf{e}) = 0 \quad (6)$$

$E(\mathbf{p})$  は  $\mathbf{p}$  に関して非線形であるため, 式 (6) の左辺を  $\mathbf{p}$  のまわりでテイラー展開して線形化する.

$$\frac{\partial}{\partial p_i} E(\mathbf{p} + \mathbf{e}) = 2 \sum_{j=1}^m \left\{ s_j \frac{\partial s_j}{\partial p_i} + e_k \frac{\partial s_j}{\partial p_k} \frac{\partial s_j}{\partial p_i} + e_k s_j \frac{\partial^2 s_j}{\partial p_i \partial p_k} \right\} \quad (7)$$

ここで式 (8) を要素とする行列  $A$  を考えると,

$$A_{ji} = \frac{\partial s_j}{\partial p_i} \quad (8)$$

$$i = 1, 2, \dots, l \quad j = 1, 2, \dots, m$$

最小点の近傍では式 (7) の右辺第 3 項は無視できるから, 式 (9) が成り立つ.

$$A^t A \mathbf{e} = -A^t \mathbf{s} \quad (9)$$

よって式 (10) が求まる.

$$\mathbf{e} = -(A^t A)^{-1} A^t \mathbf{s} \quad (10)$$

このようにして求めた  $\mathbf{e}$  によって  $\mathbf{p} + \mathbf{e}$  を新しい初期値として同様の計算を繰り返す. 値が収束したらそれを仮パラメータ値として採用する.

次にその仮パラメータ値を虚部  $Z(j)$  の初期値とし, 同様のことを繰り返す. ある程度値が収束したら, その値を最終的なパラメータ値として採用する.

実際得られたデータには雑音などによるばらつきが大きかったことから, スムージングをかけた. また, 測定点数を補うためにスプライン関数による補間も行った.

図 9 が作成したソフトの実行画面である.

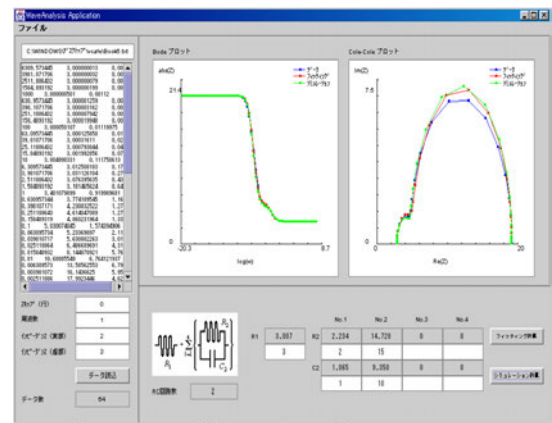
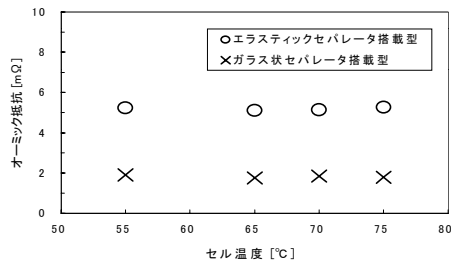


図 9 インピーダンス解析ソフト

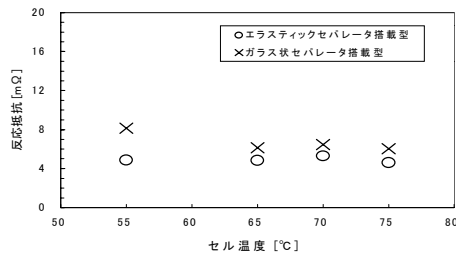
## 4. 2 解析結果

図 4 の交流インピーダンス試験の結果は, ほぼ単一円で表されている. そこで, 解析を簡単にするために RC 回路数を 1 個と仮定し, 解析ソフトを用いてエラスティックセパレータ搭載 PEFC 並びにガラス状セパレータ搭載 PEFC に対してカーブフィッティングし, 回路パラメータであるオミック抵抗  $R_s$ , 反応抵抗  $R_c$ , 電気二重層容量  $C_d$  を求めた.

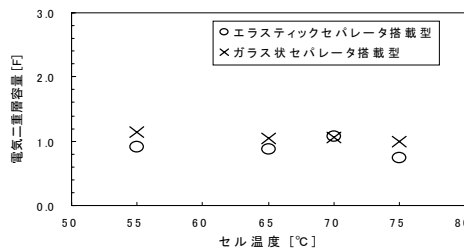
それぞれのパラメータをセル温度に対してプロットしたものを図 10 に示す.



(a) オーム抵抗



(b) 反応抵抗



(c) 電気二重層容量

図10 セル温度に対するパラメータ

図10の解析結果からエラスティックセパレータ搭載PEFCのオーム抵抗は約5mΩ程度、ガラス状セパレータ搭載PEFCのオーム抵抗は約2mΩ程度とわかる。これらはセル温度に対してほぼ一定値であり、測定温度の範囲内で部材の厚み方向、つまり電流の流れる方向の変形がほとんどなかったことを示している。

反応抵抗については一般に値が小さければ発電特性はよくなる。図10においてセル温度が55°Cでオーム抵抗+反応抵抗の値は、  
 エラスティックセパレータ： $5+5=10\text{m}\Omega$   
 ガラス状セパレータ： $2+8=10\text{m}\Omega$   
 であり、この領域でのエラスティックセパレータ搭載PEFCの発電性能はガラス状セパレータ搭載PEFCと同等であることが予想される。また、セル温度65°C以上においてオーム抵抗+反応

抵抗の値は、

エラスティックセパレータ： $5+5=10\text{m}\Omega$

ガラス状セパレータ： $2+6=8\text{m}\Omega$

とわかる。このため、この領域での発電性能はエラスティックセパレータ搭載PEFCの方が劣っている。このことは図3の結果にも現れており、エラスティックセパレータ搭載PEFCの電流電圧特性カーブの方がより急な勾配で下降している。しかし、図3からも明らかのように、使用領域である負荷電流密度0.4A/cm<sup>2</sup>までの範囲で実用上問題ないと考えられる。

## 5. まとめ

本研究で開発したエラスティックセパレータはガラス状セパレータに比べて発電性能において遜色ないことが示された。また圧縮成型で作製できるため、市場で生産した場合セパレータの価格を十分に下げうる可能性がある。しかしながら、長時間運転した後エラスティックセパレータに熱による変形が見られた。今後の課題として、さらなる低抵抗率化、耐熱性を考慮した部材の最適化や耐久性の評価が必要である。

謝辞

本研究を行うにあたり、燃料電池の組立・試験等で協力いただいた三重大学大学院生の富村哲也氏に感謝します。

## 参考文献

- 1) 中村修平：“カーボンブラック・ポリエチレン複合体のパーコレーション閾値前の電気伝導機構”.電気学会論文誌A.第118巻.第3号.p.280-286 (1998)
- 2) 平成13年度即効型地域新生コンソーシアム研究開発事業「小型・低コストPEFC用エラスティックセパレータの開発」成果報告書(2003)
- 3) 電気化学会：“電気化学測定マニュアル基礎編”.丸善株式会社 (2002)
- 4) 電気化学会：“電気化学測定マニュアル実践編”.丸善株式会社 (2002)
- 5) 南茂夫：“科学計測のための波形データ処理”.CQ出版株式会社(1986)