

低温域における直接メタノール燃料電池の発電特性*

三 島 健 司**
 加 藤 貴 史**
 大 原 聖 美**
 関 口 博 史**

I-V Performances in a Direct Methanol Fuel Cell at Low Temperature

Kenji MISHIMA, Takafumi KATO, Kiyomi OHARA and Hiroshi SEKIGUCHI

A direct methanol fuel cell (DMFC) was operated at 298 K under the atmospheric pressure. Current-voltage (*i-V*) performances of the direct methanol fuel cell were measured at different concentration of aqueous methanol solution. Cell voltage was increased with an increase of methanol concentration. However, the maximum value of cell voltage was obtained at ca. 5.0 mol/l. The current density was decrease with an increase of reaction time. This was attributed to the effect of mass transfer of CO₂.

Key Words: Direct Methanol Fuel Cell, Current-Voltage Curve, Methanol Concentration, Liquid Phase Feeding

1. 緒言

近年の地球温暖化問題や化石資源の枯渇に対する懸念から、大気中への二酸化炭素の排出のない燃料電池がエネルギー技術として注目されている⁽¹⁾。乾電池のような一次電池やリチウム電池・鉛蓄電池のような二次電池と異なり、燃料電池は、メタノールや水素などの燃料と酸素・空気などの酸化剤を供給し、電気エネルギーを作り出すデバイスであり、自動車に広く利用されている内燃機関よりもエネルギー発生効率が高い特徴を有する。内燃機関や火力・原子力などの発電方式では、石油などの燃料となる物質の化学エネルギーを電気エネルギーへの変換する際、熱エネルギーや運動エネルギーへ変換する経路を経るため、本質的に効率が低く、その効率を高め

るために、大規模なシステムが必要とされた。燃料電池では、無駄な経路を経ないことから、効率が高く、騒音や振動も少なく、発電システムの規模の大小に左右されず、小型化が可能であり、可搬性に優れている。そのため、自動車や携帯型コンピュータなどのエネルギー源として期待されている⁽²⁾⁻⁽⁶⁾。

燃料電池には、水素、メタンなどの気体炭化水素、メタノール、エタノールなどの液体炭化水素など種々の燃料が用いられる。用いられる電気化学反応、電解質の種類などによって、アルカリ電解液を用いるアルカリ電解質型燃料電池(AFC)、電解質としてリン酸(H₃PO₄)を用いるリン酸型燃料電池(PAFC)、炭酸リチウム、炭酸カリウムなどの熔融した炭酸塩を電解質として用いる熔融炭酸塩型燃料電池(MCFC)、固体酸化物型燃料電池(SOFC)などに分類される。固体高分子型燃料電池(PEFC)は、室温動作が可能で、小型軽量化が可能であり、可搬性に優れており、携帯機器、燃料電池自動車などへ

* 平成19年11月30日受付

** 化学システム工学科

の応用の可能性が高く、多くの研究が行われている。特にメタノールを燃料とする直接メタノール型燃料電池 (Direct methanol fuel cell, DMFC) は、水素やメタンなどのガス状の燃料に比べて運搬や貯蔵が極めて容易であるメタノールを原料に用いることから、その実用化が期待されている⁽²⁾⁻⁽⁶⁾。

本研究では、市販の直接メタノール型燃料電池を用いて、室温 (298 K 一定) における DMFC の電極特性試験を試みた。電極特性試験には、DMFC に供給するメタノール濃度をパラメータとして電流-電圧関係を測定した。

2. 実験

2.1 試薬

DMFC の燃料となるメタノールには、和光純薬工業株式会社の特級試薬 (純度99.5%) を用いた。また、メタノールと共に DMFC に供給する水は、日本ミリボア (株) 製の超純水製造装置 (Simpli Lab) を用いて精製した。

2.2 実験装置および実験方法

本研究では、h-tec 製の燃料電池 (型番: 2018) を用いた。電極触媒として、アノードには、カーボンペーパー上に、Pt-Ru/C 触媒を担持した高分子電解質膜 Nafion を塗布したものを用いた。カソード電極には、カーボンペーパー上に Pt/C が塗布したものを用いた。本研究で使用了 DMFC の電極面積は 4cm^2 である。

Fig.1 に、本研究でを使用した DMFC 発電試験装置の概略図を示す。燃料の供給には、HPLC ポンプ (東亜電波 (株) 製 ICA-3011) を用いて所定濃度のメタノール水溶液を DMFC に供給した。メタノール水溶液の濃度は $0.097\sim 10\text{mol/l}$ とし、HPLC によるメタノール水溶液の DMFC への供給速度は 1ml/min とした。ただし、アノード側の流路出口は、大気開放とした。電池の電流-電圧曲線を測定するために、DMFC 発電試験装置内には可変抵抗器 (YEW 製 type2768) を接続した。電流および電圧の測定には、デジタルマルチメーター (カイセ (株) 製 KT-2010) を用いた。

3. 実験結果および考察

メタノール水溶液の供給速度 1ml/min における電流-電圧曲線を Fig.2 に示す。既に報告されている高温域における DMFC⁽⁷⁾⁻⁽⁸⁾ と同様に、電流密度の増加にともない、電圧は減少する傾向を示した。また、電流-電圧曲線はメタノール濃度に大きな影響を受け、メタノール濃度の増加にともない、電圧が増加することが確認された。しかし、Figs.2,3 に示すようにメタノール濃度が最適値を超えた 10mol/l の領域では、電圧の低下が起きた。メタノール濃度 5mol/l 付近にて、起電力が最大値を示し

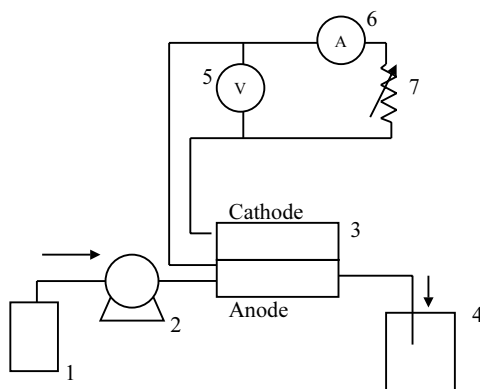


Fig.1 Schematic diagram of experimental apparatus for i - V performances in direct methanol fuel cell.

1. Methanol solution 2. HPLC pump
3. Fuel cell 4. Drain tank
5. Voltmeter 6. Ammeter 7. Resistance

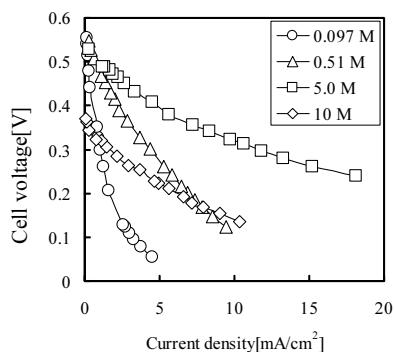


Fig.2 i - V characteristic of direct methanol fuel cell. Flow rate of aqueous methanol solution: 1ml/min .

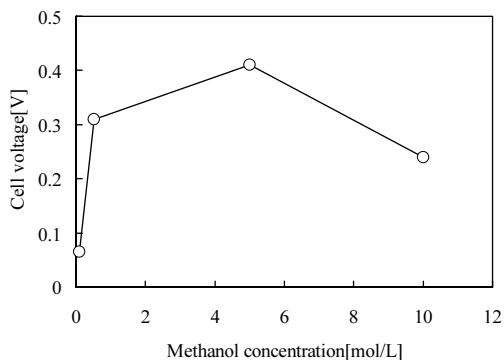
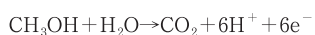


Fig.3 Effect of methanol concentration on i - V characteristic of direct methanol fuel cell. Flow rate of aqueous methanol solution: 1ml/min .

た. この現象は, メタノール濃度が高すぎるために, メタノールがアノード側で反応する前にアノード側の電極を通過し, カソード側に到達するクロスオーバーに起因するものと考えられる. カソード側にメタノールが到達することで, カソード側の電位の低下に起因するセル全体の電圧の低下, カソード側でのメタノール自身の燃焼に起因する燃料の損失が発生したものと考察される.

Fig.4に電池電圧を0.05Vと一定値に保ったときの電流値の時間変化を示した. 時間の経過に伴い, 電流密度が低下していることがわかる. この現象は, アノードで, 下記のような反応により二酸化炭素が発生したためと考察される⁽⁷⁾.



すなわち, 二酸化炭素が液中にて気泡として発生し, 気泡状態の二酸化炭素が多孔質電極膜 (Nafion) の細孔を閉塞することで, 電極膜内での物質移動を遅らせたためと考えられる. このため, 時間の経過とともに, セル内の二酸化炭素の量が増え, 電流密度が低下した. なお, 目視でもセル内部にて二酸化炭素と見られる気泡が発生する様子がセル内にて確認できた. これらの問題点を解決するための手法としては, 反応温度を高くし, メタノールをガス状で供給する手法などが有効であると考えられる.

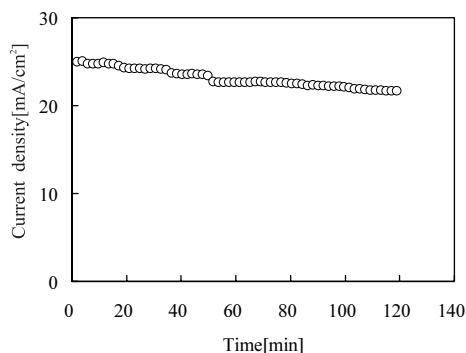


Fig.4 Effect of reaction time on the current density at 0.05V. Flow rate of aqueous methanol solution: 1ml/min, cell voltage: 0.05V.

4. おわりに

メタノール型燃料電池の室温における発電特性について検討した. 供給するメタノール濃度の増加にともない電池の起電力も増加することが分かった. ただし, メタノール濃度 5 mol/l 近傍にて最大値を示すことがわかった. また, 室温にて液体メタノールを燃料電池に供給した場合, 電池内にて発生する二酸化炭素が多孔質電極膜内での物質移動を阻害するため, 長時間にわたり安定した電流密度を得ることが困難であることがわかった.

参 考 文 献

- (1) 水素・燃料電池ハンドブック編集委員会編, “水素・燃料電池ハンドブック”, オーム社 (2006).
- (2) S. Wasmus, A. Kuver, *J. Electroanalytical Chem.*, **461**, 14-31 (1999).
- (3) E. Antolini, *Materials Chem. Phys.*, **78**, 563-573 (2003).
- (4) Q.F. Li, R.H. He, J.O. Jensen, N.J. Bjerrum, *Chem. Materials*, **15**, 4896-4915 (2003).
- (5) K.M. McGrath, G.K.S. Prakash, G.A. Olah, *J. Ind. Eng. Chem.*, **10**, 1063-1080 (2004).
- (6) H.S. Liu, C.J. Song, L. Zhang, J.J. Zhang, H.J. Wang, D.P. Wilkinson, *J. Power Sources*, **155**, 95-110 (2006).
- (7) M.Z. Saho, T. Nakazato, K. Kobayashi, N. Nakagawa, *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **31**, 62-67 (2005).
- (8) N. Nakagawa, K. Kamata, A. Nakazawa, M. Ali Abdelkareem, K. Sekimoto, *Electrochemistry*, **74**, 221-225 (2006).