

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2007～2009

課題番号：19360357

研究課題名（和文） 新規電極構造体を用いた高性能燃料電池の開発

研究課題名（英文） Development of a high-performance fuel cell with a novel electrode structure

研究代表者

中川 紳好 (NAKAGAWA NOBUYOSHI)

群馬大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：70217678

研究成果の概要（和文）：申請者らの多孔質板を用いた新規電極構造体内部のガス層にキャピラリープローブを挿入し、直接メタノール燃料電池（DMFC）発電運転時の質量分析を行って、電極反応での中間生成物の生成状況と物質移動状況およびそれらが発電特性に及ぼす影響を調べた。ガス層中のメタノール組成に平衡な液組成は通常の液供給のメタノール濃度と同程度になっていることが分かった。中間生成物の主な成分としてギ酸メチルがあり、その生成速度はメタノール分圧/水蒸気分圧の比の2乗に比例して増大することが分かった。ただし、通常の条件下ではその生成割合は小さく、発電効率に影響しないことが分かった。カソードの外側に撥水性多孔質膜を配置することで、カソード生成水のアノードへの移動を促進することができ、出力を増大させることができた。カソード表面に直に重ねるよりも、適当な空間を空けて配置するのが効果的であることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：Gas components and their pressures in the anode gas layer formed in the noble electrode structure of a DMFC was analyzed by using in-situ mass spectroscopy with a capillary probe. Reaction products at the electrode and their production rates as well as their mass transfer rates crossing the membrane were investigated based on the measurements. It was revealed that the vapor pressure of methanol in the gas layer corresponds to the methanol concentration used in a liquid feed DMFC from the equilibrium calculation. Production rate of methyl-formate, as a main component of the intermediate-product, was proportional to the second power to the ratio of methanol vapor pressure/water vapor pressure in the gas layer. However, the formation of the intermediate products could be neglected in the energy conversion efficiency because of the too small production rates comparing with that of CO₂. The power out put was increased by increasing the water flux from the cathode by putting a hydrophobic porous membrane out side the cathode by keeping an optimum distance from the cathode surface.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	9,700,000	2,910,000	12,610,000
2008年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2009年度	2,400,000	720,000	3,120,000
年度			
年度			
総計	14,500,000	4,350,000	18,850,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・反応工学・プロセスシステム

キーワード：電極構造体、直接メタノール型燃料電池、メタノールクロスオーバー、多孔質体、質量分析

1. 研究開始当初の背景

申請者らの新規電極構造体を有する直接メタノール燃料電池では、多孔質体を用いた物質移動規制により、問題点であるメタノールクロスオーバーを防ぎ、従来 20%程の燃料利用率を大幅に増大させ、高濃度（～100%）メタノールを高効率で利用できる。本電極構造体を利用した燃料電池の開発が望まれる。

一方、高濃度メタノール使用の条件下では、中間生成物の生成・排出が予想され、効率向上の妨げになる可能性がある。中間生成物の生成は、電極界面雰囲気組成に関係し、多孔質体および電解質膜を通しての物質移動に影響されると予想される。電極界面雰囲気と中間生成物の生成状況を明らかにする必要がある。

また、50%以上の高濃度メタノールを使用する場合、アノードへの水の供給はカソードでの生成水が電解質膜をとおして逆拡散して行われることが分かっているが、水の供給律速にならない電極構造体の構成が重要になる。

中間生成物の生成が発電効率にどの程度の影響を及ぼしているかを明らかにし、中間生成物を生成させず、高効率にするための電極構造体の構築が必要である。また、電極構造体の構造パラメータを調整し、電極構造体内部での物質移動状況を適切に制御することによってより高出力、高効率な燃料電池の構築が望まれる。

2. 研究の目的

著者らの電極構造体を有する直接メタノール燃料電池に対して、電極外表面での物質移動流束測定に加え、電極構造体内部の微細空間の雰囲気組成を直接連続モニタすることにより、電極表面近傍のガス雰囲気および電極構造体での物質移動状況と、中間生成物の生成との関係を解明する。さらに、メタノールクロスオーバーを抑制しつつカソードからの水の供給を確保するために、電極構造体の構造パラメータの調整等によって物質移動状況を最適化することにより、燃料電池の高出力化、高効率化を目指した。

3. 研究の方法

(1)キャピラリープローブ質量分析装置を用いたアノードガス層中のガス分析による物質移動および反応解析

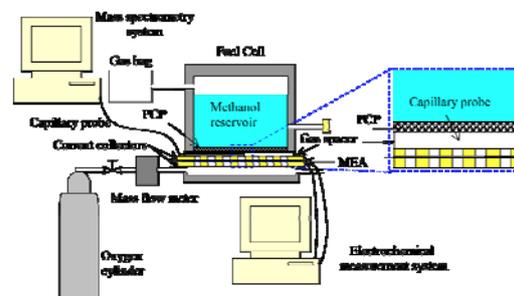


図1 新規電極構造体を有する直接メタノール燃料電池と測定システム

多孔質板を用いた新規電極構造体を有する直接メタノール燃料電池と電極構造体内部のガス分析を行う測定システムの概要を図1に示した。キャピラリープローブを有する質量分析機（DME 100MS, Ametek Process Instruments）を用いて電極構造体内部のガス成分のリアルタイム計測を行うシステムを図1のように完成させた。電極構造体のアノード側（多孔質板とアノード集電板との間；以降、アノードガス層と称す）に厚さ 1～3 mm のスペーサーを挿入し、この側面に貫通孔を開け、内径 30 ミクロンのプローブを差し込んでガス分析を行うシステムとした。電極構造体に用いる多孔質板としてメタノール透過抵抗の異なる四種の多孔質板を用意した。多孔質板および燃料に用いるメタノール濃度を変えることで、構造体内部のメタノールおよび水の各分圧が異なる条件を設定し、一定電圧下で発電を行ったときの構造体内部のガス成分の定量分析を行った。

MEAとしては、カソードにPtブラック触媒（ 10 mg cm^{-2} ）、アノードにPt-Ruブラック触媒（ 12 mg cm^{-2} ）を用い、電解質膜として Nafion112 を使用した。

リザーバーにメタノールを供給し、カソード側に 35 ml min^{-1} で酸素を供給することで発電を開始した。一定電圧で 4 h 発電し、電流値および電極構造体内部のマスペクトルをモニタした。また、この間のリザーバー内のメタノールの質量と濃度の変化から、電解質膜をとおしてのメタノール透過流束（MCO）と水の透過流束（WCO）とを求めた。

マスペクトル（質量/電荷量-イオン電流強度）から蒸気圧への変換においては、純成

分溶液と平衡にある蒸気または既知組成の混合ガスを測定して検量を行った。また、同一スペクトルへの複数成分の寄与については NIST Chemistry WebBook のデータに基づき分離した。

(2) カソードへの撥水性多孔質膜の配置による水移動の制御

本電極構造体の場合、高濃度メタノールを利用し、電流密度が比較的高くなる領域ではカソードから電解質膜を通しての拡散による水の供給が律速となっている可能性があることが分かった。また、カソード側の空気湿度が低い場合、カソード生成水は空気側へと蒸発し、電解質膜の乾燥による出力低下が起きることも分かってきた。電池出力をより増大させ、また安定化させるため、カソードの外側に撥水性の多孔質膜を設置し、カソードからアノードへの水の拡散流束を増大させることを検討した。撥水性多孔質膜の設置の有無、また設置位置としてカソード表面からある程度空間を開けて設置した場合のカソード表面からの距離(〜10mm)の影響が、電池出力、水およびメタノールの透過流束に及ぼす影響を調べた。撥水性多孔質膜として、ゴアテックス膜およびカーボンブラックとフルオロカーボン系のバインダーとからなる MPL 膜を用いた。

4. 研究成果

(1) アノードガス層の水蒸気分圧、メタノール分圧と電流密度の関係

キャピラリープローブを利用した本分析システムにより、従来困難であった電極構造体内部であるアノードガス層のガス分析が可能となった。構造体に用いる多孔体の種類および燃料に用いるメタノール濃度を変え、発電実験を行い、その際の電流値とガス層の水蒸気分圧、メタノール分圧との関係を調べた。

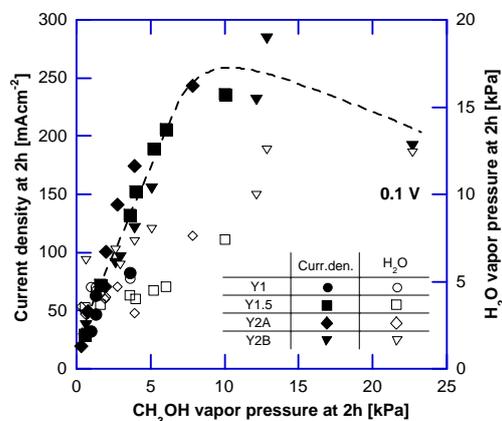


図2 アノードガス層中のメタノール分圧、水蒸気分圧と電流密度の関係

図2はDMFC運転時の電流密度(測定開始から2時間後の定常値)とアノードガス層のメタノール分圧との関係を示している。異なる4種の多孔質板を用いた場合のそれぞれをプロットしたが、電流密度とメタノール蒸気分圧の関係は多孔質板のタイプに関わらず一致した。メタノール蒸気分圧($P_{\text{CH}_3\text{OH}}$)が10 kPaまでは電流密度は $P_{\text{CH}_3\text{OH}}$ に対し正比例の関係を示し、10 kPaで 250 mA cm^{-2} に達した。 $P_{\text{CH}_3\text{OH}}$ がそれ以上では電流密度は減少した。水蒸気分圧($P_{\text{H}_2\text{O}}$)についてもプロットしたが、電流密度や $P_{\text{CH}_3\text{OH}}$ に対し、明確な相関性は見られなかった。 $P_{\text{CH}_3\text{OH}} < 10 \text{ kPa}$ の領域での直線関係は、電流密度が多孔質板を通してのメタノール供給律速にあることを示し、 $P_{\text{CH}_3\text{OH}} > 10 \text{ kPa}$ の領域ではメタノール供給律速から外れることを示している。電流値が最大を示した $P_{\text{CH}_3\text{OH}} = 10 \text{ kPa}$ について、気液平衡関係からこれに対応する液組成を計算すると 7 mol/L と求められた。これは、同温度で運転される液供給パッシブDMFCの最適メタノール濃度の 5 mol/L にほぼ一致している。このことから、多孔質板を使用する本電極構造体においても、運転時のアノード表面のメタノールの化学ポテンシャルは通常の液供給の

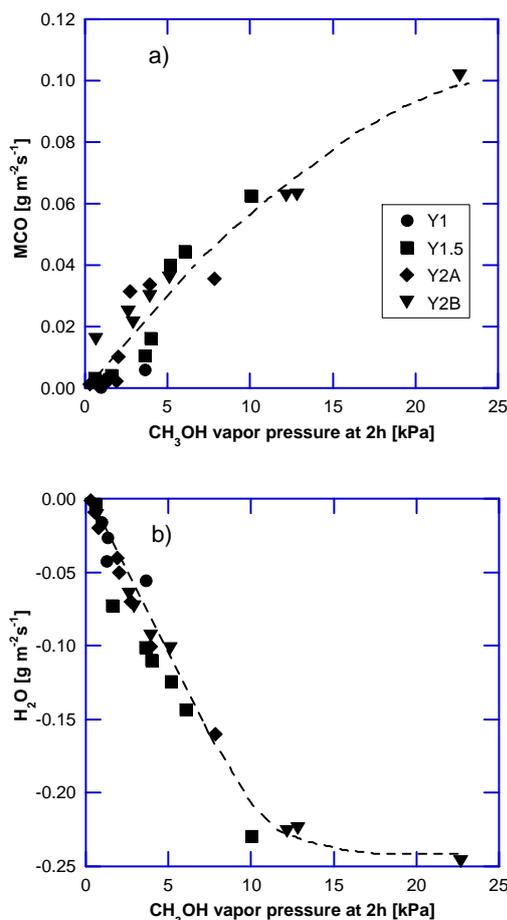


図3 アノードガス層中のメタノール分圧とメタノール透過流束、水透過流束との関係

ものとはほぼ同様の条件にあり、電極構造体を通しての物質移動規制が高濃度メタノールの利用を可能としていることが実証された。

図3は、発電時のアノードガス層中のメタノール蒸気分圧と、そのときのMEAを通してのメタノール透過流速(a)、水の透過流速(b)との関係を示したものである。ガス層中のメタノール蒸気分圧にほぼ比例してメタノール透過流速も増えているのに対し、水の透過流速は $P_{\text{CH}_3\text{OH}} = 10$ kPaまでは負方向(逆方向)に増大しているものの、 $P_{\text{CH}_3\text{OH}} > 10$ kPaではほぼ変化無く一定となっていた。図2において、 $P_{\text{CH}_3\text{OH}} > 10$ kPaではメタノールの供給律速から外れ、電流値が減少する傾向が見られたことと併せて考えると、 $P_{\text{CH}_3\text{OH}} > 10$ kPaではアノードへの水の供給律速になっている可能性がある。

以上のように、本電極構造体の電流値およびメタノールと水の透過流速は、アノードガス層中の雰囲気気が直接的に関係していることを実証した。

(2) 中間生成物の生成

DMFC 発電時のアノードガス層のガス分析において、中間生成物としてはホルムアルデヒド、ギ酸メチル、および微量のギ酸が確認された。アノードガス層中のメタノール分圧と各中間生成物の分圧の関係を図4に示した。図よりギ酸メチルの分圧がメタノール分圧

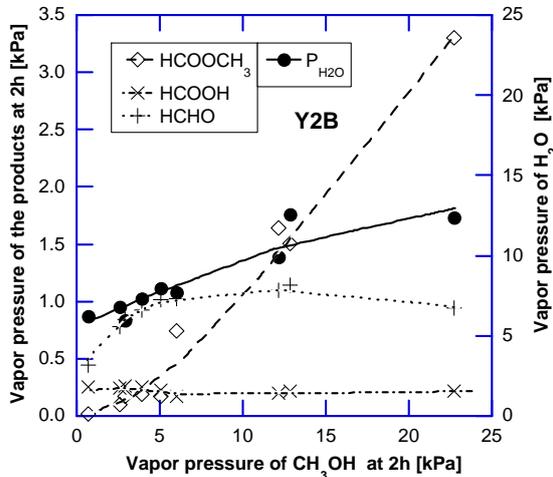


図4 アノードでの各成分の生成速度とメタノール分圧および水蒸気分圧の関係

に強く依存していることが分かる。メタノール分圧の増加とともに水蒸気分圧の増加も観察されたことから、各中間生成物の生成速度とメタノール分圧と水蒸気分圧の依存性を検討したところ、メタノール分圧/水蒸気分圧 ($P_{\text{CH}_3\text{OH}} / P_{\text{H}_2\text{O}}$) と強い相関があることが分かった。ギ酸の生成速度 $y_{\text{CH}_3\text{OH}} [\mu\text{g m}^{-2}\text{s}^{-1}]$ は図5に示すように、

$$y_{\text{CH}_3\text{OH}} [\mu\text{g m}^{-2}\text{s}^{-1}] = 328.8 (P_{\text{CH}_3\text{OH}} / P_{\text{H}_2\text{O}})^{2.07}$$

として表され、 $(P_{\text{CH}_3\text{OH}} / P_{\text{H}_2\text{O}})$ の二乗に比例して増加することが明らかになった。また、ホルムアルデヒドおよびギ酸の生成速度についても

$$y_{\text{HCHO}} [\mu\text{g m}^{-2}\text{s}^{-1}] = 38.3 (P_{\text{CH}_3\text{OH}} / P_{\text{H}_2\text{O}})^{0.47}$$

$$y_{\text{HCOOH}} [\mu\text{g m}^{-2}\text{s}^{-1}] = 4.5 (P_{\text{CH}_3\text{OH}} / P_{\text{H}_2\text{O}})^{-0.57}$$

として表せることが分かった。

これらの結果を基に、アノード電極反応生

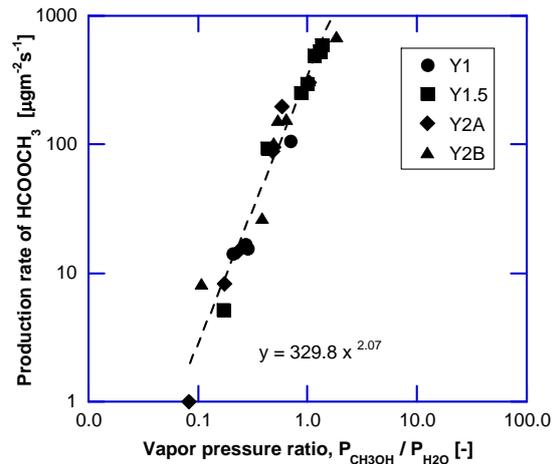


図5 ギ酸の生成速度と $P_{\text{CH}_3\text{OH}}/P_{\text{H}_2\text{O}}$ の関係

成物分布を $P_{\text{CH}_3\text{OH}} / P_{\text{H}_2\text{O}}$ について求めた結果を図6に示した。 $P_{\text{CH}_3\text{OH}} / P_{\text{H}_2\text{O}}$ 比が0.5以下の状況では、中間生成物は主生成物質の二酸化炭素の千分の一以下と小さい。 $P_{\text{CH}_3\text{OH}} / P_{\text{H}_2\text{O}}$ 比が1を越え、2, 3と大きくなると、ギ酸メチルの生成が急激に増大するが、 $P_{\text{CH}_3\text{OH}} / P_{\text{H}_2\text{O}}$ 比が3程度までの条件であれば中間生成物への

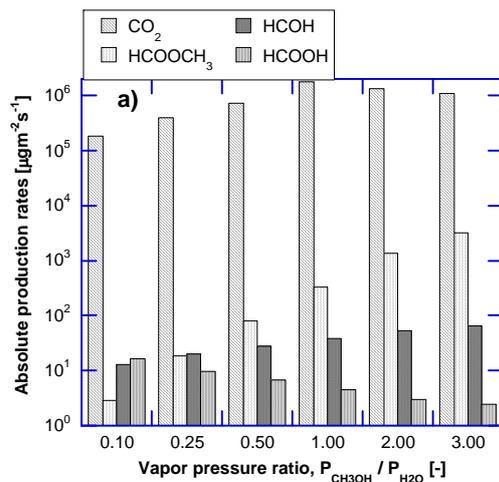


図6 アノード成生物分布と $P_{\text{CH}_3\text{OH}}/P_{\text{H}_2\text{O}}$ の関係

選択率は1%以下であり、エネルギー効率の損失としては無視しうることが分かった。

(3) カソードへの撥水性多孔質膜の配置による出力向上と安定化

電池出力をより増大させ、また安定化させるため、カソードの外側に撥水性の多孔質膜を設置し、カソードからアノードへの水の拡散流束を増大させることを検討した。

図7は、撥水性多孔質膜(MPL2)をカソードの外側(カソードから2.5mm)に配置し

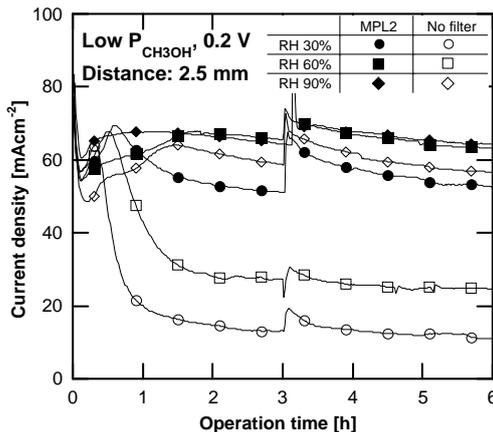


図7 カソードへの撥水性多孔質膜の配置が電流密度に及ぼす影響

たとき、配置しないときの電流密度を比較したものである。MPL2を配置したことによって電流密度は増大し、その増加の幅は相対湿度が小さいときほど大きいことがわかった。これは、撥水性多孔質膜がカソードでの生成水の外気への排出抵抗となり、水の排出流束を押さえて電解質膜の乾燥を防ぐためである。また、撥水性多孔質膜を配置際には、カソード表面に直に配置するよりも、カソードから適当な距離を空けて配置した方が効果が高いことも明らかになった。図8は撥水性多孔質膜のカソード表面からの距離と電流値およびセル抵抗、MCOの関係を示している。図の例では、外気湿度がRH30%では6mm、RH60%では3mmが最適であることがわかった。この場合のRH30%の場合についての電極構造体内の水の移動と距離の関係を解析した結果を図9に示すが、距離の増大に伴い拡散距離の増大により外気への排出流束 J_{EXH} が低下し、その分カソードからアノードへ逆拡散する水の流束 J_{WCO} が増大し、電解質膜の含水率を高く確保し、その結果電池出力を増大させることがわかった。距離がある程度以上大きくなると、構造体内部へ蓄積し、出力を低下させることも分かった。撥水性多孔質膜を最適位置に配置することによって、水の逆拡散が促進されたことにより、

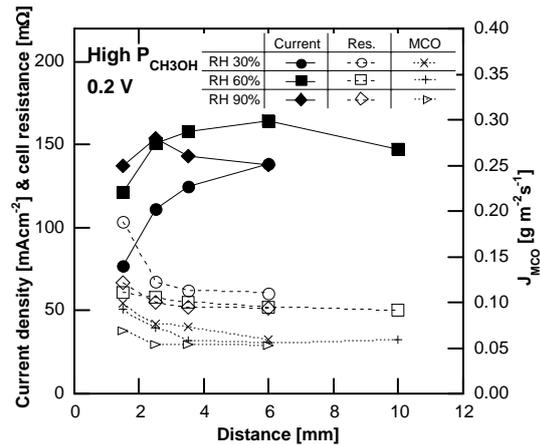


図8 カソードへの撥水性多孔質膜の配置位置が電流密度、MCO、セル抵抗に及ぼす影響

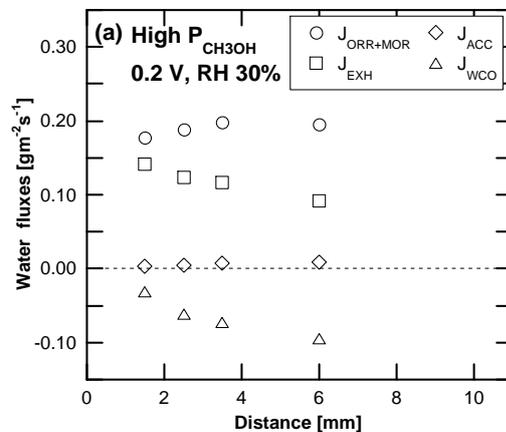


図9 撥水性多孔質膜の配置位置と構造体内部での水の移動状況の関係

30%程度と低かった電流効率を70%以上に向上させることができた。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計3件)

- 1) N. Nakagawa, K. Sekimoto, M. Shahbudin Masdar and R. Noda, "Reaction Analysis of a DMFC Employing a Porous Carbon Plate Operated at High Methanol Concentrations", *J. Power Sources*, **186** (2009) 45-51. 査読有り
- 2) M. S. Masdar, T. Tsujiguchi, N. Nakagawa, "Mass spectroscopy for the anode gas layer in a semi-passive DMFC using porous carbon plate, Part I: Relationship between the gas composition and the current density", *Journal of Power Sources*, **194** (2009) 610-617. 査読有り
- 3) M. S. Masdar, T. Tsujiguchi, N. Nakagawa, "Mass spectroscopy for the anode gas layer in a semi-passive DMFC using porous carbon plate,

Part II: Relationship between the reaction products and the methanol and water vapor pressures”, *Journal of Power Sources*, **194** (2009) 618-624. 査読有り

[学会発表] (計 8 件)

- 1) M. M. Shahbudin, T. Tsujiguchi, N. Nobuyoshi, “Water Transport in a Passive Direct Methanol Fuel Cell with a Porous Carbon Plate”, 化学工学会第41回秋季大会, AD122, 広島大学(東広島) 2009年9月16-18日
- 2) 中川紳好, “カーボン多孔質板を用いた小型メタノール燃料電池の開発”, ニューカーボンフォーラム 講演会, 2009年7月24日, 群馬大学 桐生
- 3) M. Shahbudin Masdar and N. Nakagawa, “In-situ Mass Spectrometry in the Anode of a Passive Direct Methanol Fuel Cell (DMFC)”, The 16th FCDIC Fuel Cell Symposium Conference, Proceedings P9, 2009年5月12日, 東京(船堀)
- 4) M. Shahbudin Masdar, R. Noda and N. Nakagawa, “Influence of Water and Methanol Activities on Reaction Products in Anode’s Passive DMFC with PCP by Mass Spectroscopy, 15th Regional Symposium on Chemical Engineering, (RSCE 2008), Dec. 2-3, Kuala Lumpur, Malaysia.
- 5) M. Shahbudin Mastar, R. Noda, N. Nakagawa, “Electrochemical Mass Spectrometry (EMS) Study on Anode Gas Layer inside DMFC”, International session, The 49th Battery Symposium in Japan, Oral, 1G13, Nov. 5, 2008, Sakai, Japan
- 6) M.S. Mastar, R. Noda, N. Nakagawa, “Real Time Analysis of Anodes’s Reaction Products by using Mass Spectrometer”, Poster PB12, International Workshop on Process Intensification 2008, Oct. 15-18, Tokyo Institute of Technology, Tokyo, Japan.
- 7) N. Nakagawa, K. Sekimoto, M. S. Masdar, R. Noda, “Evaluation of the reaction products in a DMFC operated with high methanol concentration”, Oral, 3J1, The 20th International Symposium on Chemical Reaction Engineering, Green Chemical Reaction Engineering for a Sustainable Future, Sep. 7-10, 2008, Kyoto International Conference Center, Kyoto, Japan
- 8) 中川紳好、関本和也、Mohammad Ali Abdelkareem, “高濃度メタノールを利用した新規パッシブDMFCにおける生成物の生成挙動”, 電気化学会第75回大会, 3B19, 2008年3月31日, 山梨大学, 甲府

[図書] (計 1 件)

- 1) 中川紳好(分担執筆), 「DMFCにおける支持体の多孔質構造と電池特性の関係」, 多孔質体の精密制御と機能・物性評価, サイエンス・テクノロジー社, ISBN978-4-903413-34-1 C3058, 263-271 頁, 2008年

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中川 紳好 (NAKAGAWA NOBUYOSHI)
群馬大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 70217678

(2) 研究分担者

野田 玲治 (NODA REIJI)
群馬大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号: 70303708

(3) 連携研究者

辻口 拓也 (TSUJIGUCHI TAKUYA)
群馬大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号: 30323330