

平成 21 年 6 月 10 日現在

研究種目：基盤研究(C)
 研究期間：2007 年度～2008 年度
 課題番号：19560851
 研究課題名(和文) マイクロ直接メタノール形燃料電池の有害排出物軽減と性能劣化軽減研究
 研究課題名(英文) Research on reducing environmental affecting emissions in off-gases and performance degradation in micro Direct Methanol Fuel Cells
 研究代表者
 高木 靖雄(TAKAGI YASUO)
 武蔵工業大学・工学部・教授
 研究者番号 90339531

研究成果の概要：小型携帯機器電源用自然給気式直接メタノール形燃料電池(DMFC)の作動中オフガス中および非作動放置中の未燃焼メタノール、アルデヒドなど有害排出物の排出特性を解明し、かつ軽減手法を見出した。また、これらの作動条件における性能劣化の特性を明らかにした。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2008 年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・エネルギー学

キーワード：燃料電池、電子デバイス・機器、マイクロ・ナノデバイス、有害化学物質、メタノール、ホルムアルデヒド

1. 研究開始当初の背景

(1) DMFC を携帯用マイクロ機器電源に用いる場合、システムの簡略化のため、空気の供給はポンプを使用しない自然給気方式が考えられている。この場合、DMFC の特性である高燃料クロスオーバーのため空気極オフガス中に未燃焼メタノールが含まれ排出される。

(2) 非作動放置中でも同様な現象が発生する可能性が高く、携帯用マイクロ機器は人体近傍で使用する可能性が高いことから、未燃焼メタノールの排出軽減が必須である。

2. 研究の目的

(1) 本研究は、マイクロ機器電源など低空気

供給量で運転する自然給気式 DMFC の未燃焼メタノールとアルデヒド等中間生成物の排出特性と生成プロセスを明らかにし、かつ排出軽減手法を見出すことを目的とする。
 (2) また、これまで明らかにされていない非作動放置中の性能劣化の特性も明らかにする。

3. 研究の方法

(1) カソードで使用する空気量の計測と排出オフガス中の排気成分のサンプリングが可能な計測実験装置を試作し、アダプターを介して自然給気セルに取り付け実験を行った(図1)。

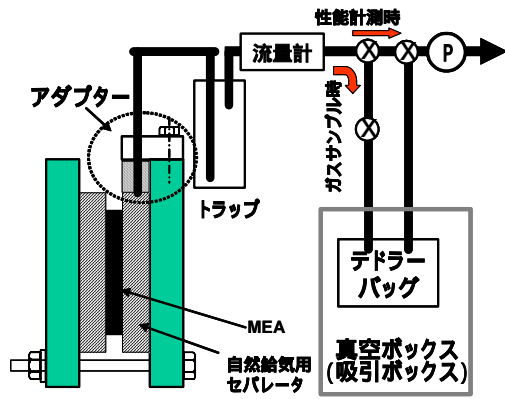


図1 自然給気セル用実験装置

- (2) 自然給気作動時と等出力となるように新たに設けた空気ポンプにより空気供給量を制御し、自然給気運転状態と同様な場を設定し研究を行った。
- (3) 非作動放置中は図1と異なる20Lの純空気を封入したエンクロージャー中にセルを放置し、実験終了後にガスの成分を計測した。

表1 研究に用いたMEAの仕様(武蔵工大で調製)

Cell Type	Single cell
MEA Active Area	25cm ²
PEM	Nafion 117
Cat. Loading Anode	Pt. 1.68 g/cm ² (Pt-Ru/C)
Cathode	Pt. 1.00 g/cm ² (Pt/C)

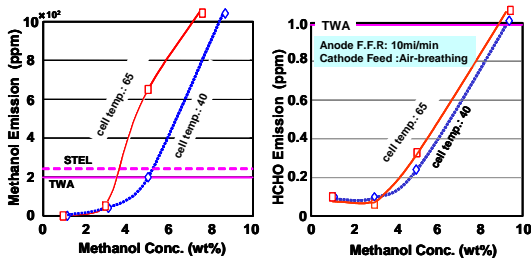


図1 自然給気式DMFCの未燃焼メタノールとホルムアルデヒドの排出特性(ピーク出力作動条件)

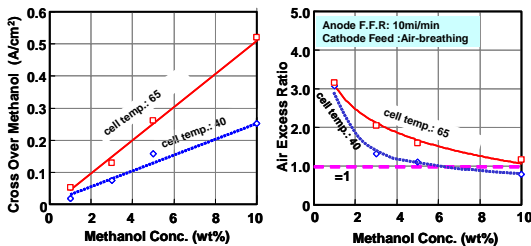


図2 自然給気式DMFCのメタノールクロスオーバー量と供給空気の過剰率(ピーク出力作動時)

- (4) 排出物の計測はFTIR, ガスクロマトグラフィ, メタノール検知管で, メタノールクロスオーバー量は本学で開発したNDIR方式クロスオーバー計測計で計測した。
- (5) 実験に用いたセルとMEAの主要仕様を表1に示す。

4. 研究成果

(1) 作動中セルの排出特性と軽減手法

未燃焼メタノール/ホルムアルデヒド排出量と空気過剰率の特性:

図1に自然給気式DMFCカソードからの未燃焼メタノールとホルムアルデヒドの排出濃度を示す。両成分ともアノードへ供給する燃料メタノール濃度が5%を超えたあたりから急増する。この濃度は、参考までに示したわが国のメタノールの労働環境基準のTWA(時間加重平均値)を超える値である。ホルムアルデヒドはTWA値以下である。カソードにおける酸素の過不足を[1]式で定義した空気過剰率で判定すると、図2に示すようにメタノール濃度増加とともにメタノールクロスオーバー量が比例的に増加するため、メタノールの酸化に必要な空気量が増加するが、 > 1 であることからメタノール濃度10%近傍まではクロスオーバーしたメタノールを燃焼(酸化)させるために必要な空気(酸素)は存在すると推定できる。それにも関わらずメタノールとホルムアルデヒドが急増する特性である。

$$= \frac{(\text{空気供給量})}{(\text{発電とメタノール酸化に必要な空気量})} [1]$$

未燃焼メタノール/ホルムアルデヒド排出軽減の方策:
下記3仕様の軽減効果を評価した。

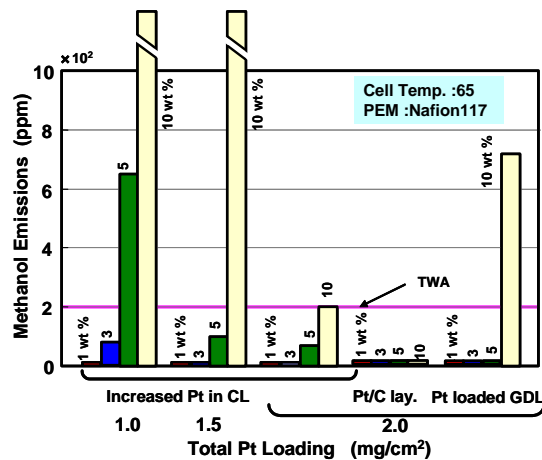


図3 作動中の未燃焼メタノール排出低減効果(ピーク出力作動時)

- ・カソード触媒層の白金増量
- ・GDL への白金の担持
- ・GDL 外側(空気通路側)への白金触媒層設置

いずれの方策でも、白金増量により未燃焼メタノールの排出軽減が可能であるが、GDL 外側(空気通路側)への白金触媒層設置が最も効果が高く、他の方式では達成できていないメタノール供給濃度が 10%でもメタノールの酸化が可能である。(図 3)。このことは、未燃焼メタノールを燃焼により酸化させるためには、反応部は、より空気導入の容易な位置への設置が必要か、または水分含有が高くフラディングのある触媒層への設置が不適切であるかであると考えられる。今後、解明が必要である。また、図示していないが、

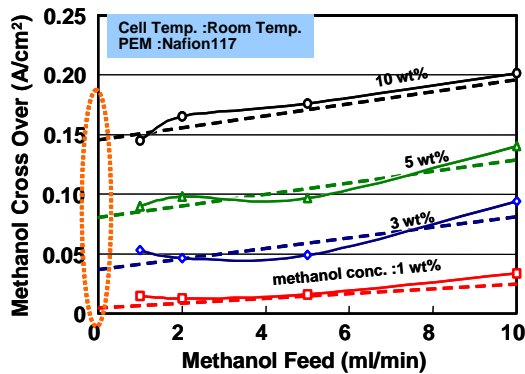


図 4 非作動放置中のメタノールクロスオーバー量(流量ゼロ時の値。X軸との切片)

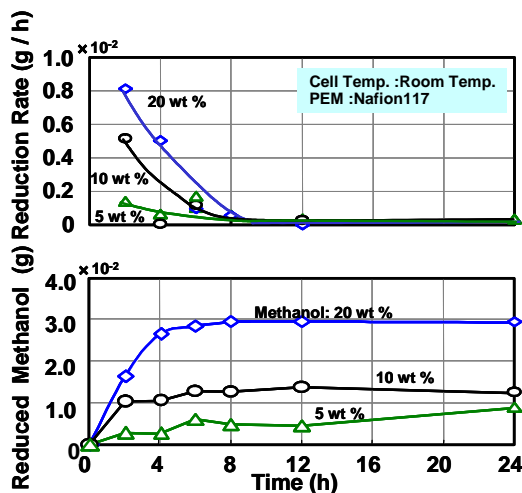


図 5 メタノール排出量との排出率の経時変化(質量天秤法により計測)

表 2 排出メタノール量の割合

燃料濃度(wt %)	排出メタノール(%)
5	19.7
10	15.1
20	16.1

ホルムアルデヒドの軽減効果も同様な特性を示す。

(2) 非作動放置セルの排出特性

非作動放置中のメタノールクロスオーバーの特性:

DMFC は非作動状態でセル内メタノール流速が無い場合でも図 4 に示すようにメタノールクロスオーバーが生じることがわかった。(供給するアノードメタノール水溶液流量ゼロの切片から推定した。)このことから、作動停止中もカソード経由で未燃焼メタノールが大気中へ排出される可能性があることが明らかになった。

非作動放置中のメタノール排出特性:

非作動放置中には、図 5 に示す特性でセル内メタノールが減少(大気へ排出)し、約 8 時間後に排出量が概ね無くなる。これは、アノード内メタノールが気化排出され、大気との圧力が平衡状態になったためであると考えられる。排出されるメタノールは、いずれの燃料濃度とも概ね 20%前後であるが、5%近傍の濃度での排出割合が最も高い値を示した。この実験は、DMFC セルを約 20 L の純空気を封入したエンクロージャーに入れて実験を行ったため、排出されるメタノールの濃度の定義が難しいことと、長時間放置中にエンクロージャー内で発生する自然対流により触媒内をメタノールが再循環し酸化される現象が発生し 8 時間以降はメタノールの排出が停止しているにも関わらず濃度が低下するため、図 6 右上図に示すようにメタノール+CO₂ で考えると、狭い室内においてはそれなりの濃度になることが考えられる。定量化は、新たな実験方法の開発も含めて今後の課題である。ホルムアルデヒドの排出量は非常に低い値である。この値は、再循環による電極触媒での酸化によるか否かは現時点では未確認である。

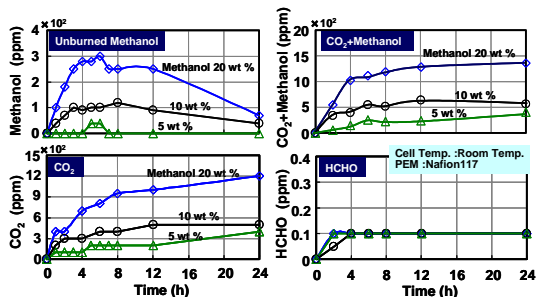


図 6 放置時排出メタノール、ホルムアルデヒド、CO₂ 排出濃度の経時変化

(3) 非作動放置中の性能劣化

非作動による 30 日間の放置により、出力性能が 17% 劣化した(図 7 左)。劣化部位の特性は図示していないが、交流インピーダンス法で計測した直流成分が増加していないことなどから電解質膜の劣化の症状は全く現れず、かつ分極特性からカソードの機能低下よりアノードの機能低下が著しいことが診断された(図 7 右)。また交流インピーダンス法による計測の結果から、アノードの電気化学的インピーダンスが増加していることから、電極触媒の機能低下が性能劣化の主要因であると判断できる。DMFC はメタノールクロスオーバーの影響により OCV (開放電圧) が低いため、OCV による電極触媒の機能低下が発生したとは考え難いことから、他の電極構成部材である電極内電解質(イオンマー)が、メタノール水溶液中に長時間放置されたことにより何らかの変質が起こったと考えられる。原因解明の詳細とその軽減が今後の研究課題としてクローズアップされた。

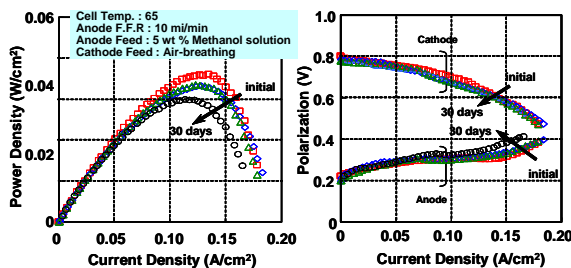


図 7 30 日間の非作動放置による性能劣化と分極の特性

(4) 自然給気 DMFC のオフガス中に含まれるガス成分と濃度

オフガス中の他の成分の分析を FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) で行った。

作動中のセルからの排出物は、これまでに述べた未燃焼メタノールとホルムアルデヒド以外で、人体に影響を与える可能性のある物質は CO、二酸化硫黄、アセトアルデヒド、ベンゼン、1-3 ブタジェンなどが数十から数百 ppm の濃度で含まれている。地球温暖化係数の高い N₂O も 20ppm 含まれている。非作動放置の場合は、成分の種類は作動中のセルの場合より大幅に減少するが、ベンゼン、1-3 ブタジェンが含まれる。ただし、これらの物質と値は、上項で述べたように自然対流により触媒層を再循環した後の成分であるため、カソードからの真の排出物質の吟味が必要である。また、使用した FTIR の時間的制約のため一度のみの計測データである。確認のための再実験が必要である。

表 3 作動中のセルからの排出成分(燃料メタノール濃度 10 wt%、カソード空気量 300ml/min の場合)

成分	濃度 (ppm)	成分	濃度 (ppm)	成分	濃度 (ppm)
CO ₂	14.4%	CH ₃ CHO	128	C ₃ H ₆	97
CH ₃ OH	1754	Acetone	20	1,3-C ₄ H ₆	201
CO	3784	CH ₄	41	C ₆ H ₆	399
HCHO	1.67	C ₂ H ₆	58	C ₇ H ₈	51
SO ₂	33.6	N ₂ O	20.1		

表 4 非作動放置中のセルからの排出成分(燃料メタノール濃度 20 wt% の場合)

成分	濃度 (ppm)	成分	濃度 (ppm)	成分	濃度 (ppm)
CO ₂	1458	CH ₃ CHO	0	C ₃ H ₆	9
CH ₃ OH	1368	Acetone	18	1,3-C ₄ H ₆	10
CO	trace	CH ₄	19	C ₆ H ₆	12
HCHO	0	C ₂ H ₆	12	C ₇ H ₈	0
SO ₂	0	N ₂ O	trace		

(5) 研究成果のまとめ

自然給気式マイクロ DMFC を携帯機器用電源として用いた場合、労働環境基準を超える濃度の未燃焼メタノールが排出される。これは、DMFC の要対策課題であるメタノールのクロスオーバーに起因し、供給する空気量が十分に存在しても発生する。カソード触媒層に新たに触媒層を設けることで軽減が可能であることを実験的に確認したが、この場合は新たな白金の使用が必要になる。また、燃料メタノールが高濃度の場合、供給空気が不足し、軽減し切れないことがあり得ることから、白金使用量を増量させない新しい電極の設計と調製の可能性に取り組む必要がある。ホルムアルデヒドも同様に排出されるが、労働環境基準を大きく下回る濃度である。

セルを非作動により放置した場合も、人体に影響のあるレベルの未燃焼メタノールの発生があり得る排出特性を示した。

この他、ベンゼン、1-3 ブタジェンなどが数十から数百 ppm の濃度で含まれていることも明らかになった。この件に関しては、排出種と濃度の確認のための再実験が必要である。

さらに、セルを非作動により 30 日間放置することによって、約 17% の性能劣化が発生することが明らかになった。この原因解明と軽減が新たな課題として表面化した。本研究では詳細な原因解明と軽減策までは言及できなかったが、実用化の上では解決が必須である。今後の研究で取り組んでいく。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

(2) 学会発表 (計 2 件)

漆畑雄紀、高木靖雄他、自然給気式直接メタノール形燃料電池からの未燃焼メタノールの排出特性、第 48 回電池討論会 ((社)電気化学会電池技術委員会主催) 2007 年 11 月 15 日、福岡

赤羽雅和、高木靖雄他、自然給気式マイクログロ DMFC の未燃焼メタノールの排出特性と低減研究、第 49 回電池討論会 ((社)電気化学会電池技術委員会主催) 2008 年 11 月 7 日、堺

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高木 靖雄 (TAKAGI YASUO)
武蔵工業大学・工学部・教授
研究者番号：90339531

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし