

〈一般研究課題〉 家庭用携帯電源としての小型燃料電池の
性能向上に関する研究
助成研究者 名城大学 中島 公平



家庭用携帯電源としての小型燃料電池の 性能向上に関する研究

中島 公平
(名城大学)

1. はじめに

化石燃料の枯渇問題や化石燃料の燃焼による環境問題を解決する手段として燃料電池が注目されている。燃料電池の中でも固体高分子形燃料電池は出力密度が高く、作動温度が低いことから、自動車用や家庭用の電源として開発が進められている。また、固体高分子形燃料電池を携帯電話、ノートパソコンやビデオカメラなどの小型電子機器の電源として使用することが検討されている。この場合、水素を燃料とする固体高分子形燃料電池(Polymer Electrolyte Fuel Cellを略して、以下、PEFC)、および、固体高分子形燃料電池の一種で、メタノールを燃料とする直接メタノール形燃料電池(Direct Methanol Fuel Cellを略して、以下、DMFC)がその電源として有力な候補となっている。これまでに、PEFCについては生成水に関する報告例^{1),2)}や触媒被毒に関する報告例^{3)~5)}などが、DMFCについてはメタノールが電解質を透過してしまう、いわゆる、クロスオーバーに関する報告例^{6)~8)}などが見られる。しかし、いずれも比較的大きなサイズのPEFCやDMFCを用いており、著者の知る限り小型電子機器に用いることができる有効反応面積 4cm^2 以下についての報告例は見当たらない。そこで、有効反応面積 4cm^2 の小型のPEFC、および、DMFCを用い、小型電子機器の電源として適用できるように、それらの出力性能を向上させることにした。今回、まず、市販で入手できる部品で構成したPEFCやDMFCについて、小型電子機器の設計者が作動温度、および、燃料と空気の供給量により、どの程度の出力が得られるのかを知ることができるような設計資料を作ることにした。そのために小型のPEFCとDMFCの温度、および、燃料と空気の供給量を制御できるようにし、それらの発電特性を系統的に検討した。

2. 実験装置

2.1 PEFC実験装置

供試PEFCは単セルで、有効反応面積は 4 cm^2 である。これは図1のように、固体高分子膜(ナフィオン)を両側からそれぞれ触媒付きカーボンペーパーの電極、シリコンのシート、カーボンのセパレータ、アルミのエンドプレートの順で挟んだ構造である。アノード(燃料極)側とカソード(空気極)側の触媒である白金の保持量は 1 mg/cm^2 である。両側のセパレータの流路形状は蛇行式であり、その幅は 2 mm 、深さは 1 mm である。両側のエンドプレートにはカートリッジヒータとシースK熱電対を挿入するため、側面にそれぞれ $\phi 6\text{ mm}$ と $\phi 1\text{ mm}$ の穴を1つずつ明けた。

PEFCの実験装置を図2に示す。水素、および、空気はそれぞれ高圧ボンベよりマスフローコントローラに導かれ、流量を設定した。その後、水素、および、空気はそれぞれの加湿器にてバブリングしてPEFCに供給した。加湿器にはK熱電付きのラバーヒータを巻き付けた。さらに、PEFCと加湿器を恒温槽に入れ、PEFC、加湿器の水、および、配管の温度を制御した。また、PEFCと電子負荷装置とを接続し、電流密度に対する電圧を測定できるようにした。

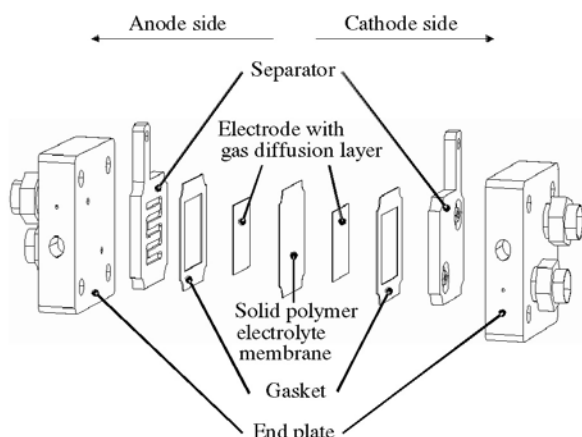


図1 Experimental PEFC

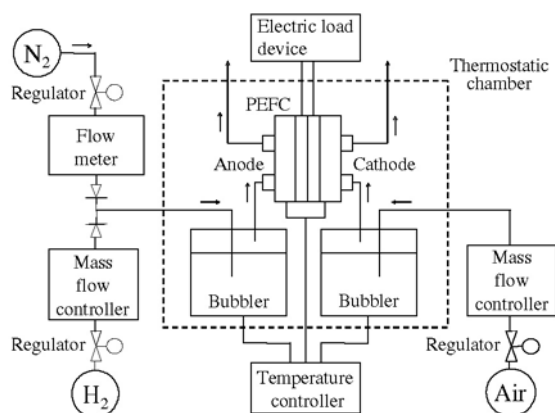


図2 Experimental apparatus for PEFC

2.2 DMFC実験装置

供試DMFCは単セルで、有効反応面積は 4 cm^2 である。これは図3のように、膜電極接合体(Membrane Electrode Assemblyを略して、以下、MEA)を両側からそれぞれシリコンのシート、カーボンのセパレータとステンレスのエンドプレートの順で挟んだ構造である。MEAは固体高分子膜(ナフィオン)の両側から触媒付きカーボンペーパーの電極が圧着されている。アノード側の触媒である白金とルテニウムの保持量は 3 mg/cm^2 であり、カソード側の触媒である白金の保持量は 1 mg/cm^2 である。両側のセパレータは供試PEFCと同じものである。また、両側のエンドプレートには供試PEFCと同様に、カートリッジヒータとシースK熱電対を挿入するための穴を明けた。

DMFCの実験装置を図4に示す。メタノール水溶液はその容器からケミカルポンプにより、その流量が設定され、DMFCに供給された。空気は高圧ボンベからマスフローコントローラに導かれ、その後、加湿器にてバブリングして、DMFCへ供給した。その他はPEFCの実験装置と同様に、温度を制御し、かつ、電流密度に対する電圧を測定できるようにした。

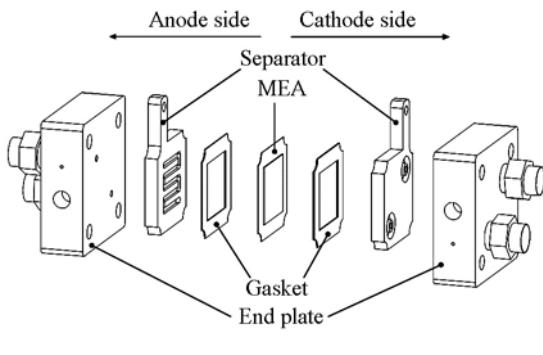


図3 Experimental DMFC

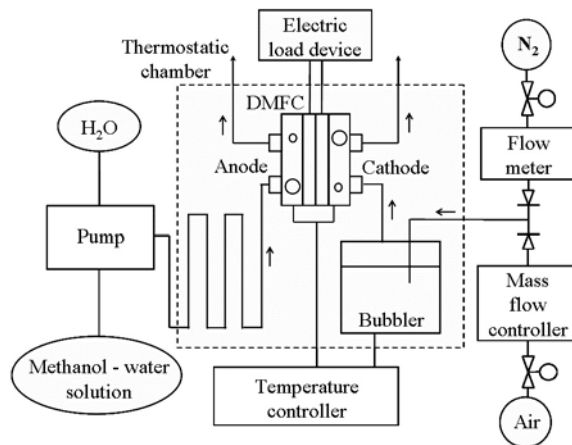


図4 Experimental apparatus for DMFC

3. 実験方法

3.1 PEFCの実験

水素、および、空気の供給の比率を表1に示す。表1は電流密度 0.25 A/cm^2 で、理論的に必要な水素の流量、または、理論的に必要な空気の流量に対する比率であり、それぞれ水素供給比、空気供給比とする。

実験では、PEFC、加湿器の水、および、恒温槽の温度を40、60、または、80℃に設定し、かつ、所定の水素、および、空気の流量に設定した。測定前には60分間エージング運転した。その後、電流密度を0から 5 mA/cm^2 ずつ上げたときの電圧を測定した。

3.2 DMFCの実験

メタノール水溶液、および、空気の供給の比率を表2に示す。メタノール水溶液の濃度は3%である。表2は電流密度 0.25 A/cm^2 で、理論的に必要なメタノール水溶液の流量、または、理論的に必要な空気の流量に対する比率であり、それぞれメタノール水溶液供給比、空気供給比とする。

PEFCの実験と同様に、各温度を40、60、または、80℃に設定し、かつ、各流量を設定した。測定前には60分間エージング運転した。その後、電流密度を0から 1.25 mA/cm^2 ずつ上げたときの電圧を測定した。

表1 Supply ratio for hydrogen and air at 0.25 A/cm^2

Hydrogen supply ratio
1.00, 1.11, 1.25, 1.43, 1.67, 2.00
Air supply ratio
1.00, 1.25, 1.67, 2.50, 5.00, 10.00

表2 Supply ratio for methanol-water and air at 0.25 A/cm^2

Methanol-water supply ratio
1.0, 2.0
Air supply ratio
1.0, 2.0, 5.0

4. 実験結果および考察

4.1 PEFCの実験

図5に水素供給比を1とし、空気供給比を変えた場合の電圧-電流特性、および、出力-電流特性を示す。図5より、空気供給比が高くなるにつれて、電圧と出力が高くなった。これは空気供給比が高くなると、カソードにおいて酸素が十分に存在し、かつ、生成された水が排出されやすくなり、反応が促進されるためと考えられる。また、温度が高くなるにつれて、電圧と出力が高くなり、空気供給比による電圧と出力の増加率が高くなった。これは温度が高くなると、カソードでの反応が促進されるためと考えられる。

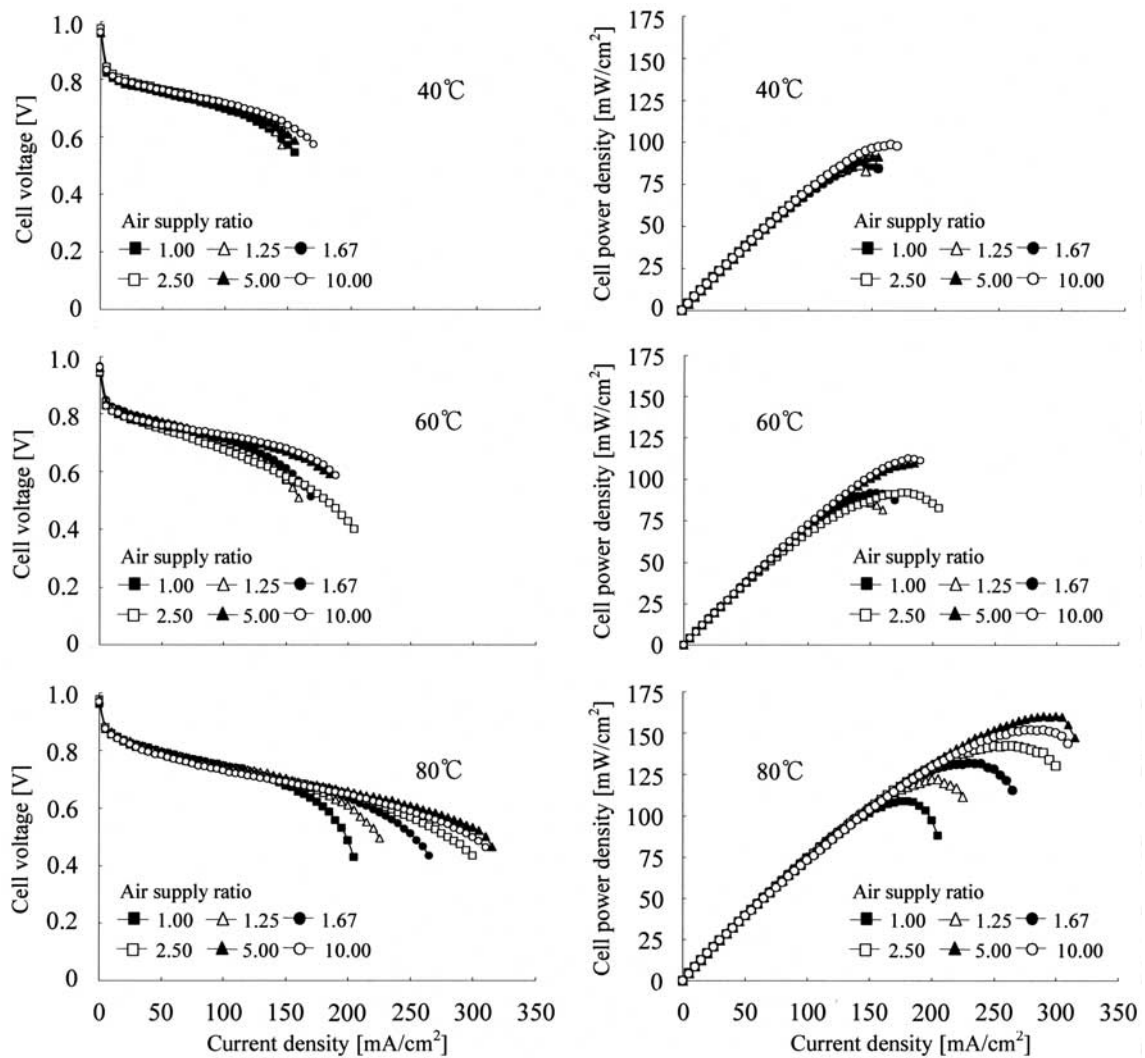


図5 Effect of air supply ratio on cell voltage and power density with hydrogen supply ratio of 1 at 0.25 A/cm²

図6に空気供給比を1とし、水素供給比を変えた場合の電圧-電流特性、および、出力-電流特性を示す。図6より、水素供給比が高くなると、電圧と出力が高くなった。しかし、40、80℃では水素供給比1.25が、60℃では水素供給比1.67が限界であった。この原因はこれらの水素供給比でアノードでの水素は足りており、それ以上では水素が反応に寄与せず、排出されるため、また、濃度分極が起きるためと考えられる。

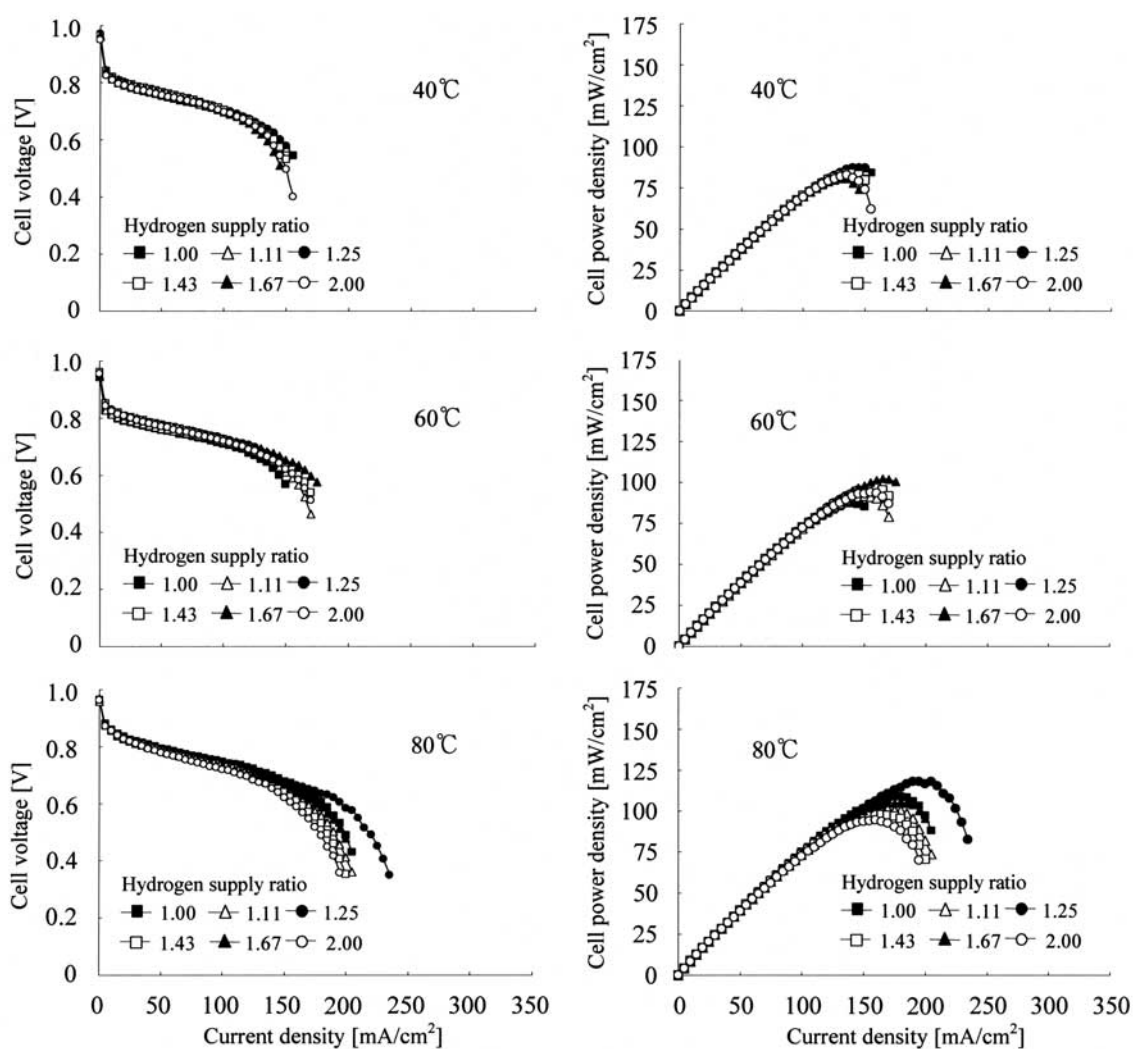


図6 Effect of hydrogen supply ratio on cell voltage and power density with air supply ratio of 1 at 0.25 A/cm²

次に、空気過剰率と最高出力との関係を図7に示す。図7より、空気過剰率を1より高くすると、最高出力は高くなる傾向にある。しかし、空気過剰率を5より高くしても、最高出力はわずかに高くなる程度であった。したがって、実際に使用する際、空気の供給量を考慮すると、空気過剰率を5程度に設定するとよい。

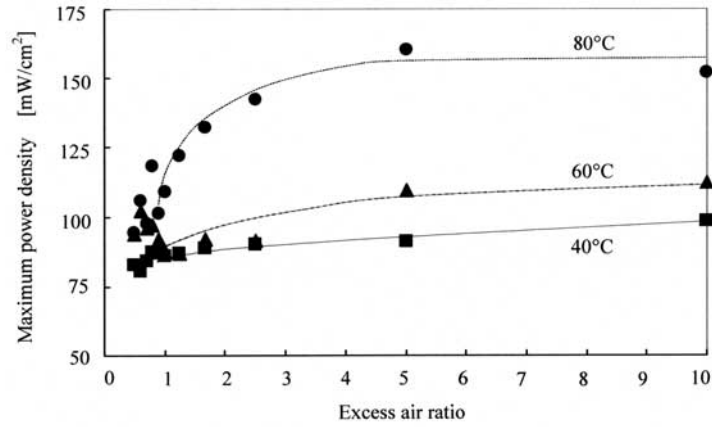


図7 Maximum power density vs. excess air ratio

4.2 DMFCの実験

図8にメタノール水溶液供給比を1とし、空気供給比を変えた場合の電圧-電流特性、および、

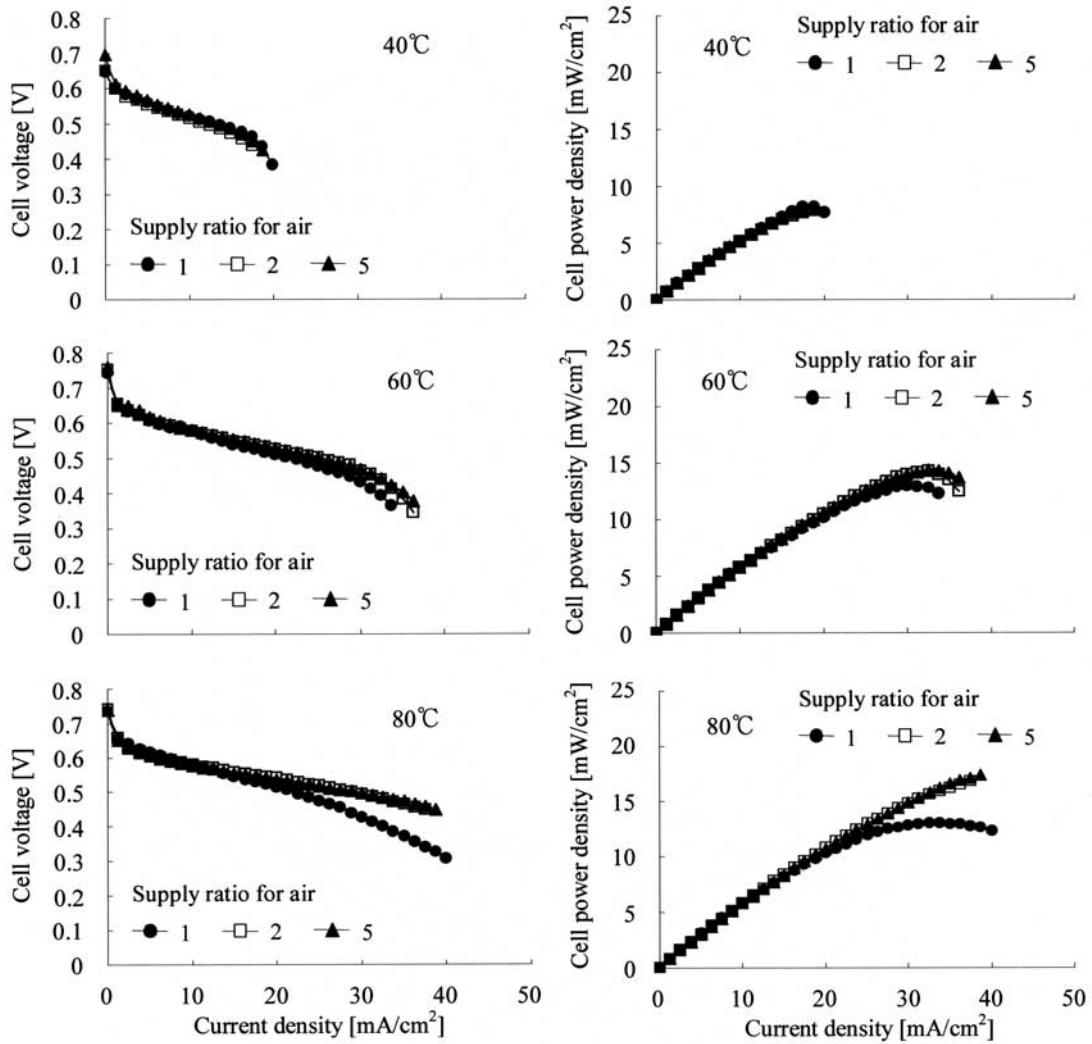


図8 Effect of air supply ratio on cell voltage and power density with methanol-water supply ratio of 1 at 0.25 A/cm^2

出力-電流特性を示す。図8より、40℃では空気供給比を高くしても、電圧と出力に顕著な差は見られなかった。60、80℃では空気供給比を高くすると、電圧と出力は高くなったが、空気供給比を2より高くしても、電圧と出力に顕著な差は見られなかった。これは温度が低いと反応が活発に起こらず、空気供給比を高くしても、その分、空気が反応せず、排出されるためと考えられる。温度が高くなると、反応が活発になるが、空気供給比2で空気は足りており、それ以上の空気は反応にほとんど関与せず、排出されるためと考えられる。また、図8において、40℃から60℃への電圧と出力の増加率に対し、60℃から80℃への増加率は低くなった。これは80℃になると、反応がいつそう活発に起こりやすくなるが、メタノールの一部が配管中で気化するためと考えられる。

図9に空気供給比を2とし、メタノール供給比を変えた場合の電圧-電流特性、および、出力-電流特性を示す。図9において、いずれの温度でもメタノール供給比を高くすると、電圧と出力が低くなった。これはメタノール水溶液供給比1でアノードでのメタノール水溶液は足りており、

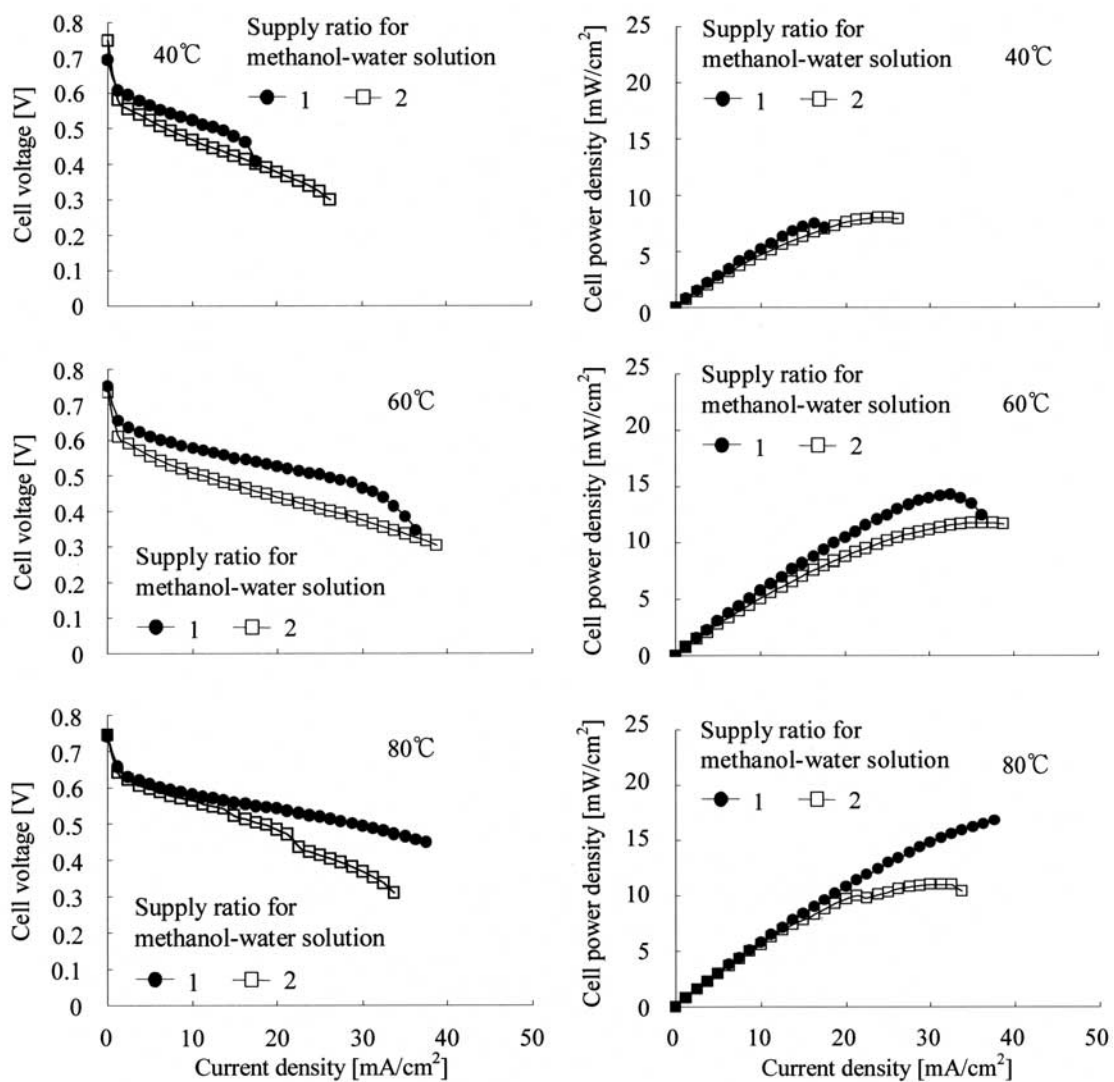


図9 Effect of methanol-water supply ratio on cell voltage and power density with air supply ratio of 2 at 0.25 A/cm²

それ以上ではクロスオーバーが起きるためと考えられる。また、80℃のメタノール水溶液供給比2は60℃のメタノール水溶液供給比2よりも出力が低くなった。これは80℃でメタノール水溶液供給比を高くすると、メタノールの気化量が多くなるためと考えられる。

メタノールが気化しないように、かつ、反応が活発になるように、恒温槽を60℃とし、DMFCと加湿器の水を80℃として実験した。その結果を図10に示す。図10の電圧と出力は図8、9のすべて60、80℃とした場合よりも高くなり、今回、DMFCで最も高い電圧と出力が得られた。しかし、DMFCの電極反応速度はPEFCに比べて著しく遅いため、図10におけるDMFCのメタノール水溶液供給比1、空気供給比5の最高出力は図5におけるPEFCの80℃、水素供給比1、空気供給比5の最高出力の1/6程度であった。

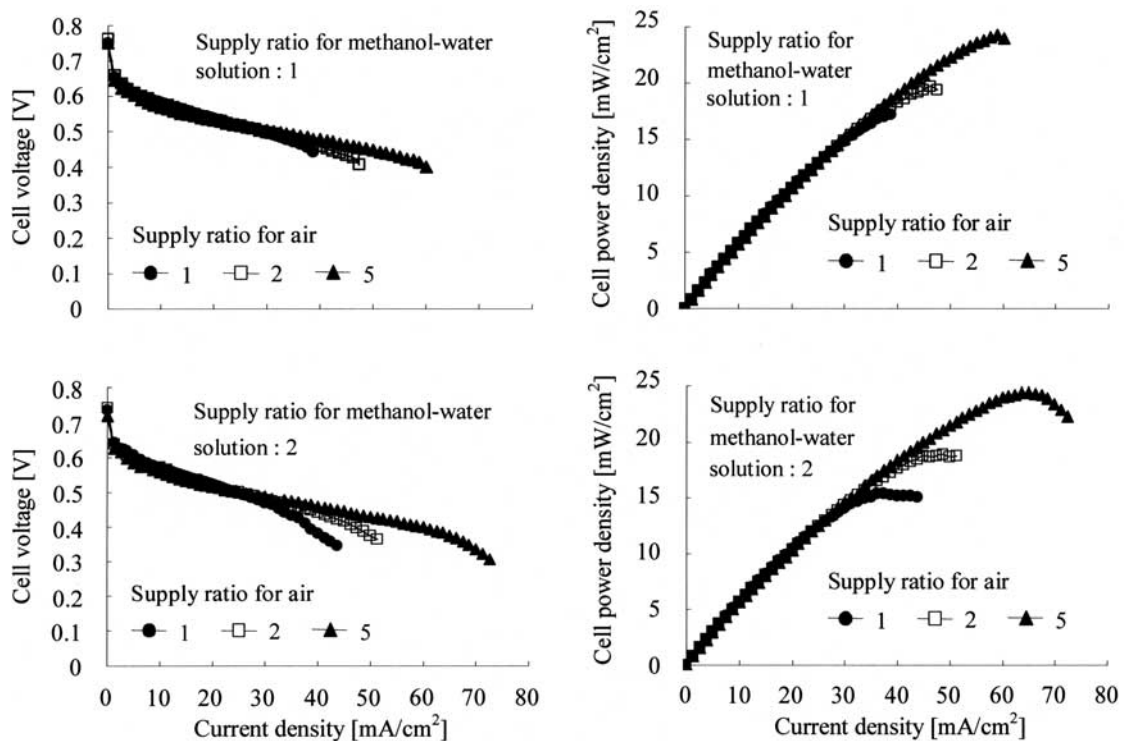


図10 Cell voltage and power density with DMFC and bubbler temperature of 80℃ and other temperature of 60℃

次に、空気過剰率と最高出力との関係を図11に示す。図11より、40℃においては空気過剰率に関わらず、最高出力はほぼ同じである。空気過剰率を高くすると最高出力は高くなるが、空気過剰率を2より高くしても最高出力に顕著な差は見られなかった。したがって、実際に使用する際、空気の供給量を考慮すると、空気過剰率を2程度に設定するとよい。

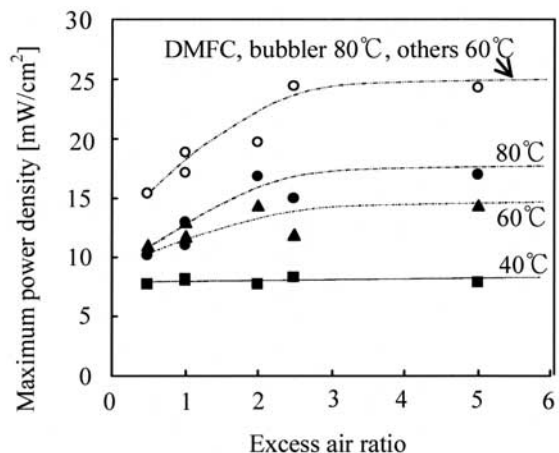


図11 Maximum power density vs. excess air ratio

5. おわりに

小型のPEFCとDMFCを用い、温度、および、燃料と空気の供給量に対する発電特性を検討した。その結果、小型のPEFCについては以下のことがわかった。

- (1) 空気供給比が高くなるにつれて、また、温度が高くなるにつれて、電圧と出力が高くなる。
- (2) 水素供給比は1.25～1.67で電圧と出力が最も高くなる。
- (3) 実際の使用において、空気の供給量を考慮し、高い電圧と出力を得るためには、空気過剰率を5程度に設定するとよい。

また、小型のDMFCについては以下のことがわかった。

- (4) 40℃においては、空気供給比は電圧と出力にほとんど影響しない。また、60、80℃においては、空気供給比が高くなると電圧と出力が高くなるが、空気供給比を2よりも高くしても電圧と出力に顕著な差は見られなかった。
- (5) メタノール水溶液供給比が高くなると、電圧と出力が低くなった。
- (6) 今回、DMFCと加湿器の水を80℃、他を60℃とし、空気供給比を高くした場合に、DMFCで最も高い電圧と出力が得られた。
- (7) 実際の使用において、空気の供給量を考慮し、高い電圧と出力を得るためには、空気過剰率を2程度に設定するとよい。

今後、PEFCとDMFCにおける発電性能に対するセパレータの流路形状の影響を検討する予定である。

参考文献

- 1) 吉川大雄, 菱沼孝夫, 近久武美: 自動車用固体高分子形燃料電池の性能評価(第1報, 基本特性に関する水分量の影響), 日本機械学会論文集, B, 66, 652 (2000), 3218.
- 2) 許斐敏明, 中村豪: 可視化PEFCを用いた生成水の挙動観察に関する研究(二連サーペンタイン流路におけるプラグフロー発生機構), 日本機械学会論文集, B, 72, 715 (2006), 745.
- 3) 河津成之, 岩瀬正宜: 固体高分子形燃料電池用電極触媒の研究, 自動車技術会論文集, 28, 4 (1997), 39.
- 4) 引田覚, 中谷文洋, 鈴木美康, 清水建博, 山根公高, 高木靖雄: 固体高分子形燃料電池における硫黄被毒の影響, 自動車技術会論文集, 35, 2 (2004), 95.
- 5) 高木靖雄, 岡本宗幸, 清水建博, 中谷文洋, 引田覚, 山根公高: 燃料中の一酸化炭素と硫化水素が固体高分子形燃料電池電極に与える被毒特性の交流インピーダンス計測による解析, 自動車技術会論文集, 35, 4 (2004), 77.
- 6) 國松昌幸, 首藤登志夫, 中島泰夫, 村瀬功: 直接メタノール燃料電池の効率に関する研究, 日本機械学会論文集, B, 67, 657 (2001), 1250.
- 7) 小竹智仁, 渡邊大介, 高木靖雄: 直接メタノール形燃料電池のクロスオーバと性能および効率の特性, 自動車技術会論文集, 36, 2 (2005), 65.
- 8) 小竹智仁, 渡邊大介, 高木靖雄: 小型電源を志向したDMFCの出力と電池効率の特性(カソード供給空気量, メタノール濃度および電解質膜厚の最適化), 日本機械学会論文集, B, 72, 713 (2006), 144.