

# DMFC の I-V 特性におよぼす氷点下での 放置の影響およびその改善

## Influence of Storage at Subfreezing Temperature on V-I Characteristic for Direct Methanol Fuel Cell and Its Improvement

鋤 納 功 治\* 江 川 崇\* 石 丸 文 也\* 村 田 利 雄\*

Koji Sukino Takashi Egawa Fuminari Ishimaru Toshio Murata

### Abstract

The V-I characteristic of the direct methanol fuel cell (DMFC) has been investigated during storage at subfreezing temperature of  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ . The characteristic was found out to deteriorate drastically after such storage where the anode was filled with  $1\text{ mol l}^{-1}$  methanol aqueous solution. This deterioration was attributed to freezing of the solution in the catalyst layer, which caused severe damage to both three-phase boundaries function for the anode and cathode catalyst layer and the adhesive connection between catalyst layer and polymer electrolyte membrane. The outstanding suppression of this phenomenon was achieved by using concentrated methanol solution with low freezing point or draining the freezing solution and generated water from both catalyst layers.

*Key words*: DMFC; Methanol; Storage; Subfreezing temperature

### 1 緒言

環境問題およびエネルギー問題が深刻さを増す中で、これらの対策の一つとして、燃料電池に関する研究開発が盛んにおこなわれている。燃料電池は、化学エネルギーを、電気エネルギーに直接変換する高効率かつクリーンな発電手段である<sup>1,2)</sup>。とくに、メタノール水溶液を燃料に用いる直接メタノール形燃料電池 (Direct Methanol Fuel Cell, DMFC) は、改質器を必要としないために、シンプルで安全なシステムを構成できる特長がある。我々はこの利点に注目し、これ

までにアクティブタイプの各種システムを可搬形電源として開発してきた<sup>3)</sup>。これらのシステムは、氷点下環境での保管も想定されることから、DMFCの特性への影響について確認する必要がある。

本研究では、システムで使用しているものと同じ膜 - 電極接合体 (Membrane Electrode Assembly, MEA) を用いて作製した単セルのアノードおよびカソードの触媒層内を種々の状態にしたのちに、 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  で放置し、その前後における I-V 特性の変化を調べた。その結果、氷点下の放置における特性低下がおこることを確認し、その原因を明らかにした。さらに、その抑制策を見出したので、ここに報告する。

\* 研究開発センター 第三開発部

## 2 実験方法

### 2.1 試料作製方法

アノード触媒層は、白金-ルテニウム担持カーボン、イオンマー溶液、撥水剤分散液および水を秤量して混合したのちに遊星形ボールミルで攪拌することによってペーストを調製し、撥水処理したカーボンペーパーの片面に、スプレーを用いて塗布、乾燥することによって作製した。カソード触媒層も、同様に白金担持カーボンを用いて作製した。MEAは、固体高分子電解質膜の両面にアノードおよびカソード触媒層を加熱圧着することによって作製した。評価用セルは、MEAの電極部分に燃料および酸化剤を供給するために、その両側にガスや水溶液の流路となる溝を形成したセパレータを配置し、その外側に集電板、エンドプレートを配置したのちに、ボルトナットで締めつけることによって作製した。

### 2.2 実験方法

評価用セルの初期におけるI-V特性を確認した。このとき、セルの内部は、アノードにメタノール水溶液、カソードに生成水が残留している状態である。氷点下放置の影響を調査するために、アノードに1 mol l<sup>-1</sup>メタノール水溶液あるいは精製水を充填した状態で、-10℃の恒温槽に72時間放置した。その後、自然解凍させ、つぎの条件で各特性を測定した。

#### (1) セルのI-V特性

I-V特性は、セル温度70℃において、アノードに1 mol l<sup>-1</sup>メタノール水溶液8.0 ml min<sup>-1</sup>を、カソードに空気1000 ml min<sup>-1</sup>を供給して、電流を変えてセル電圧を測定した。

#### (2) アノード分極特性

アノード分極特性は、セル温度70℃において、アノードに1 mol l<sup>-1</sup>メタノール水溶液8.0 ml min<sup>-1</sup>を、カソードに70℃で加湿した水素100 ml min<sup>-1</sup>を供給して、電流を変えてセル電圧を測定した。

#### (3) カソード分極特性

カソード分極特性は、セル温度70℃において、アノードに70℃で加湿した水素300 ml min<sup>-1</sup>を、カソードに70℃で加湿した酸素1000 ml min<sup>-1</sup>を供給して、電流を変えてセル電圧を測定した。

なお、アノードおよびカソード分極特性は、I-V特性がどちらの電極に支配されるのかを調査するためにおこなったものである。

## 3 結果および考察

### 3.1 DMFCのI-V特性におよぼす氷点下での放置の影響

DMFCのアノードに1 mol l<sup>-1</sup>メタノール水溶液を充填した状態で、-10℃に放置したときのI-V特性を初期の場合と比較してFig. 1に示す。図から、特性は、著しく低下していることがわかる。このときの最大出力密度は62 mW cm<sup>-2</sup>であり、初期(95 mW cm<sup>-2</sup>)と比較して35%低下した。つぎに、精製水を充填した場合のものをFig. 2に示す。図から、前者の場合と同様に特性は著しく低下していることがわかる。このときの最大出力密度は71 mW cm<sup>-2</sup>であり、初期と比較して25%低下した。したがって、いずれの状態でも、氷点下で放置することによってI-V特性が著しく低下するという問題のあることがわかる。なお、メタノール水溶液を充填した場合の方が、精製水の場合よりもその特性低下が大きくなる原因は、前者の場合の方が触媒層に対する濡れ性が高いことに起因するものと考えられる。

つぎに、氷点下での放置による特性低下がアノード、カソードどちらに起因するかを、それぞれの要因が大きく現れる試験条件によって分極特性の変化を調査した。その結果を初期の場合と比較してFig. 3およびFig. 4に示す。これらの図から、アノードおよびカソードの両方で特性が低下していること、およびその低下

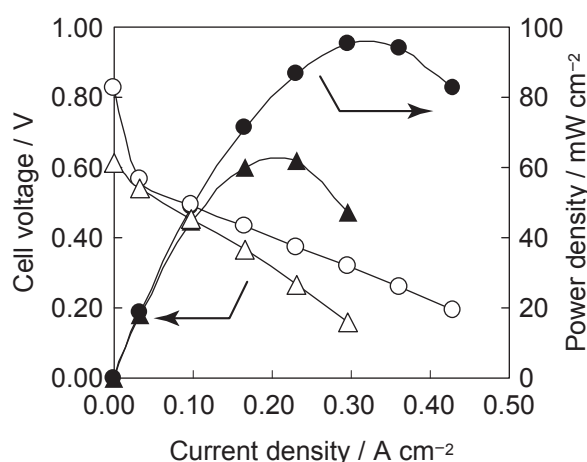


Fig. 1 V-I characteristics of DMFC after storage at -10 °C for 72 hours ( $\triangle$ ,  $\blacktriangle$ ) and initial ( $\circ$ ,  $\bullet$ ) under the test condition of fuel of 1 mol l<sup>-1</sup> MeOH (8.0 ml min<sup>-1</sup>) and oxidant of air (1000 ml min<sup>-1</sup>) at cell temperature of 70 °C. Anode before storage: Filled with 1 mol l<sup>-1</sup> MeOH.

の程度はメタノール水溶液を充填したセルの方が顕著であることがわかる。

さらに、氷点下での放置と自然解凍を数回繰り返したMEAの状態写真をFig. 5に示す。図中の灰色部分が電解質膜と触媒層の剥離した箇所であり、接合性の低下がおこなっていることがわかる。なお、黒色部分は、接合性が比較的良好な箇所である。また、このよ

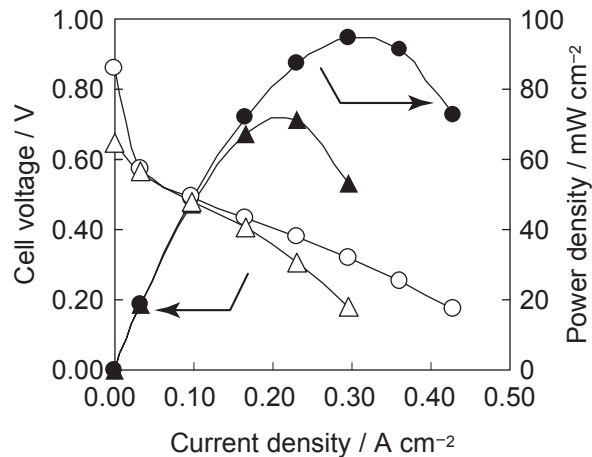


Fig. 2 V-I characteristics of DMFC after storage at  $-10^{\circ}\text{C}$  for 72 hours ( $\triangle$ ,  $\blacktriangle$ ) and initial ( $\circ$ ,  $\bullet$ ) under the test condition of fuel of  $1\text{ mol l}^{-1}$  MeOH ( $8.0\text{ ml min}^{-1}$ ) and oxidant of air ( $1000\text{ ml min}^{-1}$ ) at cell temperature of  $70^{\circ}\text{C}$ .

Anode before storage: Filled with  $\text{H}_2\text{O}$ .

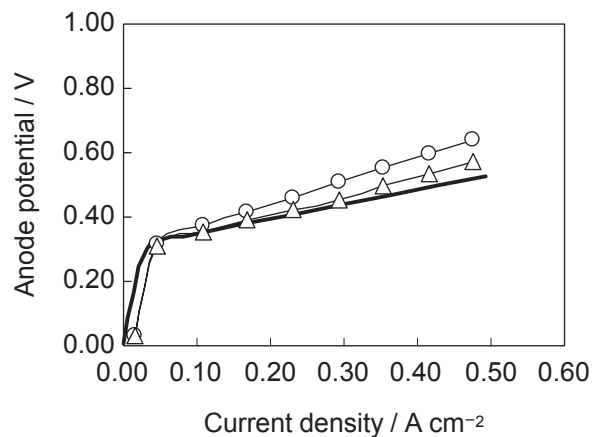


Fig. 3 Polarization characteristics of DMFC after storage at  $-10^{\circ}\text{C}$  for 72 hours ( $\circ$ ,  $\triangle$ ) and initial ( $\text{—}$ ) under the test condition of anode ( $1\text{ mol l}^{-1}$  MeOH,  $8.0\text{ ml min}^{-1}$ ) and cathode ( $\text{H}_2$ ,  $100\text{ ml min}^{-1}$ , humidified at  $70^{\circ}\text{C}$ ) at cell temperature of  $70^{\circ}\text{C}$ .

Anode before storage: Filled with  $1\text{ mol l}^{-1}$  MeOH ( $\circ$ ),  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\triangle$ ).

うな現象は、イオノマーと触媒粒子との界面でも同様におこなっているものと考えられる。

以上のことから、特性低下原因は、つぎのように考えられる。すなわち、アノードにはメタノール水溶液および水が、カソードには生成水が存在しており、いずれの場合も $-10^{\circ}\text{C}$ で完全に凍結する。このことは、触媒層内部や触媒層と電解質膜との界面に存在するメタノール水溶液および生成水は凍結によって、その体積が膨張することを意味する。その場合、触媒層と電解質膜との界面の接合性も低下するとともに、反応に必要な三相界面の形成もそこなわれ、アノードおよび

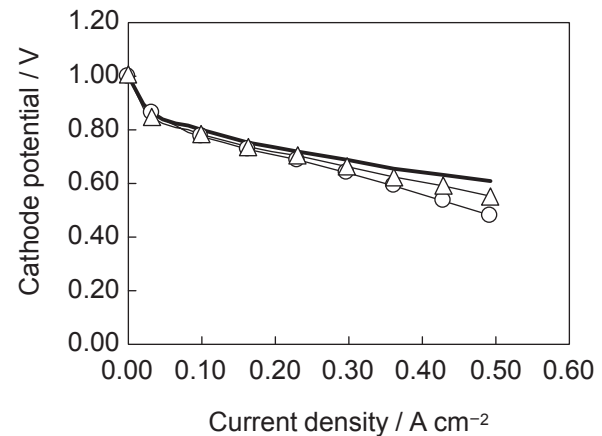


Fig. 4 Polarization characteristics of DMFC after storage at  $-10^{\circ}\text{C}$  for 72 hours ( $\circ$ ,  $\triangle$ ) and initial ( $\text{—}$ ) under the test condition of anode ( $\text{H}_2$ ,  $1000\text{ ml min}^{-1}$ , humidified at  $70^{\circ}\text{C}$ ) and cathode ( $\text{O}_2$ ,  $1000\text{ ml min}^{-1}$ , humidified at  $70^{\circ}\text{C}$ ) at cell temperature of  $70^{\circ}\text{C}$ .

Anode before storage: Filled with  $1\text{ mol l}^{-1}$  MeOH ( $\circ$ ),  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\triangle$ ).

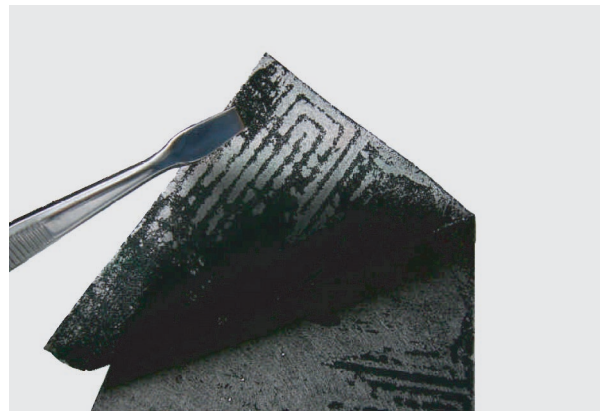


Fig. 5 Photograph of peeled MEA after several times of storage at subfreezing temperature.

カソードの分極特性が低下する。

### 3.2 I-V 特性低下の抑制方法の検討

DMFC を氷点下で放置した場合の I-V 特性の低下を抑制する方法を検討した。その方法としては、凍結しない液体を充填すること、または、凍結する液体を除去することが効果的であると予想される。そこで、 $-10^{\circ}\text{C}$  で凍結しない  $8\text{ mol l}^{-1}$  メタノール水溶液を充填した状態、ならびにアノードおよびカソードのメタノール水溶液および水を排出した状態での放置について検討した。

まず、 $8\text{ mol l}^{-1}$  メタノール水溶液を充填した状態で、 $-10^{\circ}\text{C}$  に放置したのちの I-V 特性を、初期の場合と比較して Fig. 6 に示す。図から、特性は、初期と比較して若干の低下がみとめられるものの  $1\text{ mol l}^{-1}$  メタノール水溶液を充填した状態のもの (Fig. 1) と比較して、大幅に改善されていることがわかる。このときの最大出力密度は  $85\text{ mW cm}^{-2}$  であり、初期からの低下は 12% にとどまっている。この特性低下は、カソードに残っている生成水に起因するものと考えられる。

つぎに、メタノール水溶液および水を排出した状態で、 $-10^{\circ}\text{C}$  に放置した後の I-V 特性を、初期の場合と比較して Fig. 7 に示す。図から、若干の低下がみとめられるが、その程度は大幅に改善されている。このときの最大出力密度は  $87\text{ mW cm}^{-2}$  であり、初期からの低下は、わずか 7% にとどまっております。また、 $8\text{ mol l}^{-1}$  メタノール水溶液を充填した状態よりも、さらに改善され

ている。この場合の特性の低下は、触媒層内部の液体の排出が不十分であったことに起因するものと考えられる。

以上のべたとおり、氷点下における放置後の I-V 特性は、内部に凍結しないものを充填すること、または凍結するものを除去することによって著しく改善されること、さらにそのときの特性低下の程度を明らかにした。しかしながら、 $8\text{ mol l}^{-1}$  のメタノール水溶液は高濃度であるために、触媒層中のイオノマーが溶出することによって、三相界面が減少することが懸念される。したがって、DMFC 内部から凍結するものを除去することが、氷点下放置における特性の低下を抑制するために、最も効果的な方法であるといえる。

## 4 結論

直接メタノール形燃料電池システムの氷点下での保管状態を模擬し、アノードおよびカソードの触媒層内を種々の状態にしたのちに、 $-10^{\circ}\text{C}$  で 72 時間放置し、その前後における I-V 特性の変化を調査した。その結果、つぎのことがわかった。

- (1) アノードに  $1\text{ mol l}^{-1}$  メタノール水溶液を充填したのち放置することによって、特性が著しく低下する。
- (2) 特性低下は、触媒層内部や触媒層と電解質膜との界面に存在するメタノール水溶液および生成水が

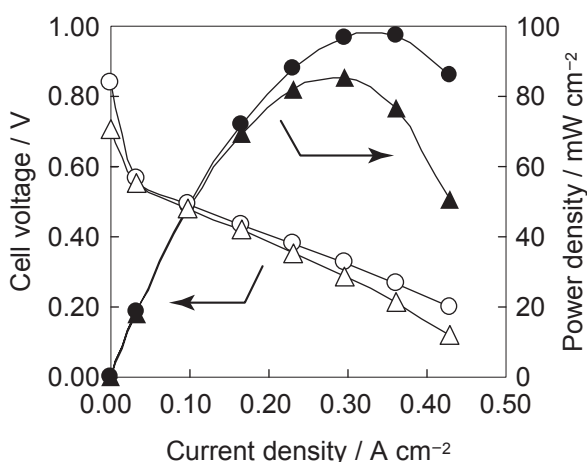


Fig. 6 V-I characteristics of DMFC after storage at  $-10^{\circ}\text{C}$  for 72 hours ( $\triangle$ ,  $\blacktriangle$ ) and initial ( $\circ$ ,  $\bullet$ ) under the test condition of fuel of  $1\text{ mol l}^{-1}$  MeOH ( $8.0\text{ ml min}^{-1}$ ) and oxidant of air ( $1000\text{ ml min}^{-1}$ ) at cell temperature of  $70^{\circ}\text{C}$ .  
Anode before storage: Filled with  $8\text{ mol l}^{-1}$  MeOH.

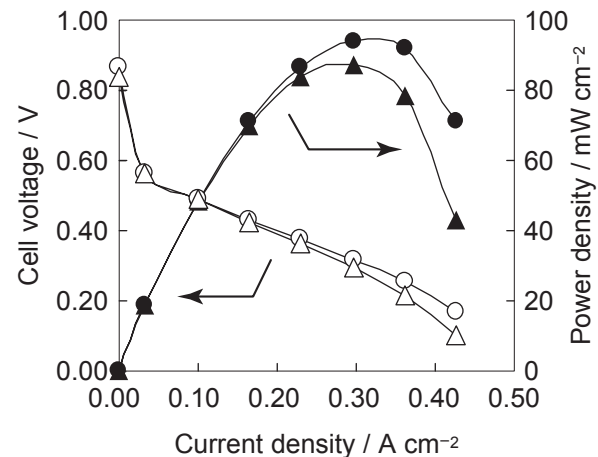


Fig. 7 V-I characteristics of DMFC after storage at  $-10^{\circ}\text{C}$  for 72 hours ( $\triangle$ ,  $\blacktriangle$ ) and initial ( $\circ$ ,  $\bullet$ ) under the test condition of fuel of  $1\text{ mol l}^{-1}$  MeOH ( $8.0\text{ ml min}^{-1}$ ) and oxidant of air ( $1000\text{ ml min}^{-1}$ ) at cell temperature of  $70^{\circ}\text{C}$ .

Anode and cathode before storage: Draining MeOH and  $\text{H}_2\text{O}$ .

凍結し、その体積が膨張することによって、三相界面の形成がそこなわれることや触媒層と電解質膜との界面の接合性が低下することに起因するものと考えられる。

- (3) 特性低下は、内部に凍結しないものを充填すること、または凍結するものを除去することによって、著しく改善される。とくに、後者の方法が効果的な方法である。

## 文 献

- 1) 渡辺政廣, 化学と工業, **50**, 1307 (1997).
- 2) 内田裕之, 渡辺政廣, 塑性と加工, **42**, 7 (2001).
- 3) 佐野利夫, 山尾剛生, 石丸文也, 野村栄一, GS *Yuasa technical report*, **1**, 42 (2004).