

# モバイル用超小型燃料電池の将来と課題

藤井 雅之\*

## 1. はじめに

現代社会において、携帯電話やノートパソコンなどのいわゆるモバイル機器の普及には目を見張るものがある。このモバイル機器の性能要因の1つに、使用時間(電池の持ちの良さ)があげられる。モバイル機器に使用する二次電池はその性質上、できるだけ軽く小さく大容量の電気を蓄えなくてはならない。そのため、ここ10年でニッカド電池→ニッケル水素電池→リチウムイオン電池と変化し、電池性能が飛躍的に向上してきた。例えば携帯電話の角型リチウム電池(0.5~0.6Ah×3.6V)で、連続2時間程度の通話が可能になった<sup>1)</sup>。しかし、携帯電話の機能も日々進歩し、テレビ電話、テレビ、ナビゲーションなどさらに消費電力が増している。現在使用されている二次電池<sup>※1</sup>のエネルギー密度を飛躍的に増大させることは、技術的に難しくなっており、新しい携帯電源が必要になってきた。そこで注目されているのが超小型の燃料電池である。燃料電池は、電池という名前が付いているが電気を蓄える機能を持たず、燃料と空気中の酸素を電気化学的に反応させ電気を作る発電機である。水の電気分解の逆を行う装置であり、燃料を供給することにより電気を作り続けることができる。通常の燃料電池は水素を燃料とするが、水素は常温では気体でありエネルギー密度(W/cm<sup>3</sup>)が低いいためモバイル機器用燃料電池には向かない。そこで常温で液体であり、エネルギー密度の高いメタノールを直接燃料として使うダイレクトメタノール燃料電池(DMFC)が最も有力と考えられている。

※1 二次電池:放電後、充電によって再び元の電圧を回復できない電池(乾電池など)を一次電池と呼び、リチウムイオン電池、ニッカド電池などの充電によって再び使用できる電池を二次電池という。

## 2. DMFCの作動原理

DMFCの最小単位はセル(単電池)であり、セル単体では電圧が低いため直列につないだスタック(積層電池)が用いられている。セルは固体高分子膜を電解質として、その両端を燃料極(アノード)と空気極(カソード)の電極で挟んだ構造になっている。電極は炭素で作られており、常温で使用するため白金(Pt)を触媒として用いている。

図1に示すように電解質を挟んで、メタノールと酸素を反応させ外部に電流を取り出すシステムになっている。アノードではCO<sub>2</sub>が発生し、カソードにはH<sub>2</sub>Oが生成される。出力が増大すれば、それだけ炭酸ガスと水の発生量が増すことになる。したがって、電池およびそのモバイル機器からの排出または除去する技術が必要になる。

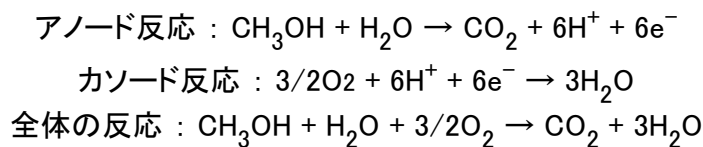
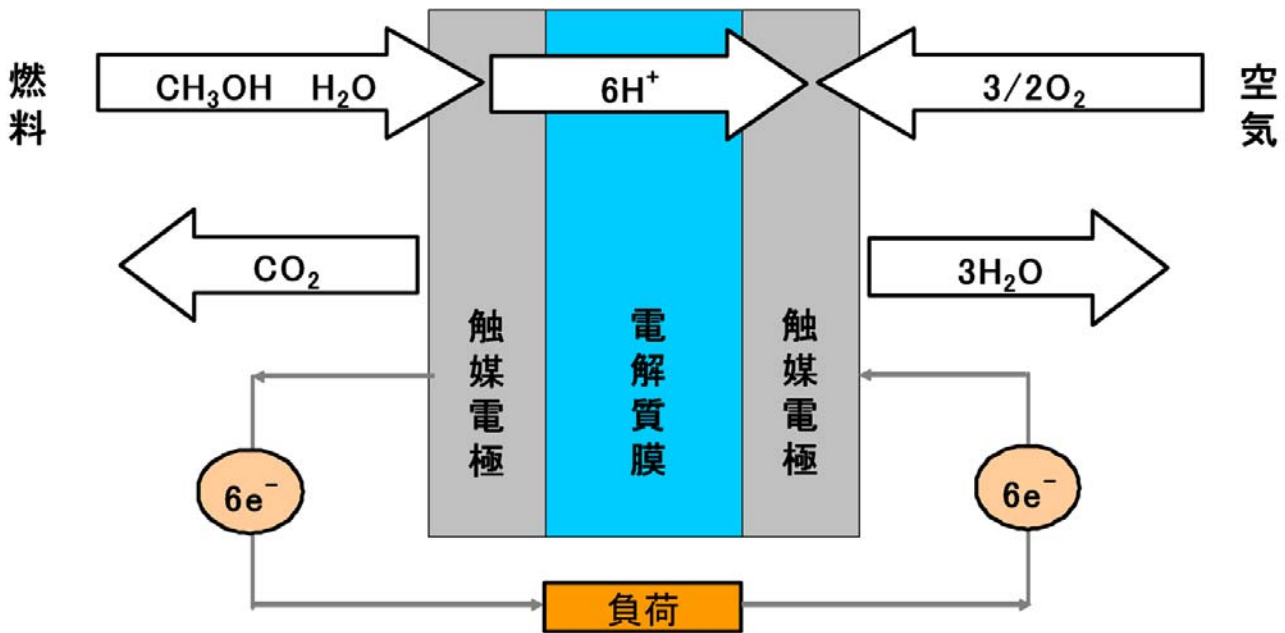
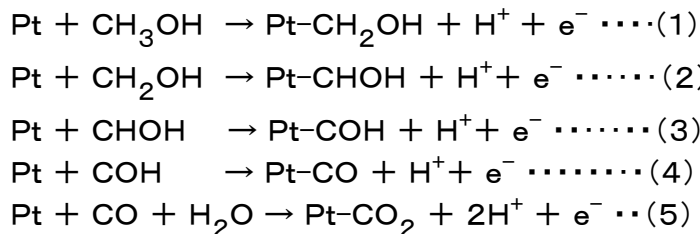
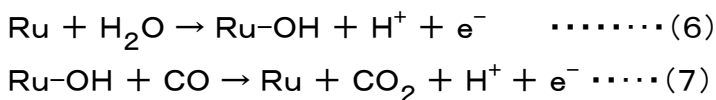


図1 DMFCの作動原理

アノード反応においてPt触媒とメタノールの反応機構は次のようになっている。



このとき(4)の反応後Pt触媒表面にCOが吸着することによって、反応面積が減り電池性能が低下する。いわゆる触媒のCO被毒が発生する。このため(5)の反応は起こりにくくなる。これを防ぐためRu(ルテニウム)などの異なる触媒を加える方法がある。その反応機構は次式で表される。



(6)反応により生成されたOHがPt上のCOを酸化してCO<sub>2</sub>に変換する。CO<sub>2</sub>はPt表面に吸着されないため、排出され再び(1)～(4)の反応が進行する。

### 3. DMFCの特徴

#### 1) エネルギー密度が高い

メタノールのエネルギー密度は約6Wh/gであり、DMFC本体とメタノール保管容器を考慮すると1/3の約2Wh/gになると考えられる。実質的エネルギー密度が約0.6Wh/gのリチウムイオン電池と比べるとDMFCが数倍有利である<sup>1)</sup>。

## 2) 充電が不要

DMFCは、燃料であるメタノールを供給さえすれば電気を発生することができる。たとえば、万年筆のインクカートリッジのようにメタノールをカートリッジ化することにより、カートリッジを差し込めばいつでもどこでも発電が可能になり、モバイル機器を使用できる。携帯電話を考えると「電池切れ」がおこった時、カートリッジを差し替えれば即使用可能にでき、時間のかかる充電をする必要がなくなる。そのカートリッジはコンビニ等で簡単に手に入り、いわゆるユビキタス※2社会を満足させられると思われる。

しかし、メタノールは「毒物および劇物取締法」の劇物に指定されており、コンビニ等で販売するためには規制緩和が必要である。それと同時に、DMFC自体の安全性の確保が必要となる。

※2 ユビキタス:ラテン語で「同時に至る所にある」という意味。

## 4. 今後の課題

### 4.1 メタノールのクロスオーバー

アノード側でメタノールが反応せず、電解質膜を通過してカソード側に到達する現象がメタノールのクロスオーバーである。電解質に使用する高分子膜は水を含むことで、水素イオンを移動させることができる。メタノールは水溶性であり、メタノール分子は水分子に比べてさほど大きくないため、水と共に電解質膜中を移動する。この現象によってメタノールがカソードで酸素と直接反応して水と二酸化炭素を生成し、酸素濃度を下げてカソード電位を下げ、さらにカソード電極の触媒をいためてしまう。また、この時に消費したメタノールは発電には使用されず、発電効率を下げることになる。

クロスオーバーを防ぐためには新しい電解質膜の開発が必要である。現在、高分子膜に無機物を添加する無機-有機複合膜の研究が進んでいる。

### 4.2 触媒性能

300℃以下で作動する燃料電池は、電池反応を促進させるため電極に触媒が必要である。DMFCは「2. DMFCの作動原理」で述べたように触媒反応が複雑で、水素を燃料に使用する他の燃料電池に比べアノードでの反応速度が遅い。そのため、より多くの触媒を使用しているが、出力密度( $W/cm^2$ )は固体高分子形燃料電池(PEFC)の数分の1しか得られていない。アノードの反応は、燃料-電極(触媒)-電解質の3層界面で起こっており、触媒の表面積を増すことによって電池性能を上げることができる。現在、カーボンナノチューブを触媒の担持材料に用いて、触媒性能を上げる研究が進められている。

## 5. おわりに

当社は高温型燃料電池の研究開発の一端を支援したこともあり、本稿ではモバイル用の小型燃料電池を話題として取り上げた。燃料電池はクリーンな発電システムとして注目されており、いろいろな課題を解決しながら、モバイル用電池のほかハイブリッドカー電源や地域発電機などとして、近い将来身近なものとなるであろう。

## 参考文献

- 1) 株式会社リックテレコム・WIRELESSプラス編集部, 解説 燃料電池の仕組み第4回:マイクロ燃料電池とDMFCその動作原理と技術的課題、執筆:燃料電池開発情報センター常任理事、筑波大学名誉教授 本間琢也氏。
- 2) 株式会社秀和システム 図解入門 よくわかる 最新燃料電池の基本と動向(2004)

---

\* 試験三課 主任

# 変圧器簡易劣化診断法の開発

絶縁油中フルフラールの発色試薬を用いた比色測定と簡易測定試薬

桑野 秀司\*

## 1. はじめに

変電設備のなかでも重要な役割を持つ油入変圧器は、長年の使用にともないコイルに使用されている絶縁紙に高温の熱エネルギーが負荷されると絶縁紙を構成するセルロースの重合度が徐々に低下する。そのため、絶縁紙の物理的強度が落ち二次短絡などの誘因によりレイヤーショート※1などの事故に至ることがある。

セルロースは高温時の重合度低下に伴って2-フルフラール(以下フルフラールと呼ぶ)という一種のアルデヒド化合物を生成することが知られている。変圧器のコイルは絶縁や冷却のため絶縁油に浸漬されており、一般的な変圧器劣化診断法は高速液体クロマトグラフ(以下LCと呼ぶ)で絶縁油中のフルフラールを分析し、規定の計算を行なった後、重合度換算により変圧器の劣化度を求めている。しかしながら、この方法はLCを使用することなどから機材や時間的な制約があり現場での判定が困難なのが実情である。

一方、発色試薬を用いて水中などのアルデヒド類を比色分析により測定する方法は、環境分野などで広く行なわれている。この比色分析を用いる方法は目視によってアルデヒド濃度の大きな判定が可能のため、どんな場所でも比較的容易に行なうことができる。しかし、絶縁油が酸化してできる脂肪族アルデヒドなどもフルフラールと同様に発色してしまうため利用できなかった。

弊社は(財)中部電気保安協会と共同で、比色分析法による絶縁油中のフルフラール分析の開発に取り組み、このほど実用化することとなった。

そこで、フルフラール測定の意義、測定の原理および測定方法などを紹介する。

※1 レイヤーショート(layer short):重なり合ったコイルの層間で発生する短絡。

## 2. フルフラール測定の意義

油入変圧器に使用されている材料を大別すると

- ① 導電材料(銅、アルミニウムなど)
- ② 鉄心材料(ケイ素鋼など)
- ③ 構造材料(鉄、ステンレスなど)
- ④ 絶縁材料(絶縁油、絶縁紙など)

に区分される。このうち導電材料、鉄心材料および構造材料は長期間の使用においても電氣的あるいは機械的な性質の変化はほとんど認められない。一方、絶縁材料は経年劣化が問題となり、絶縁材料のうちでも絶縁紙が変圧器の寿命に関与する割合が最も大きい。

絶縁紙の主要成分であるセルロースは、図1に示すようなグルコース環が連なった構造をもっている。

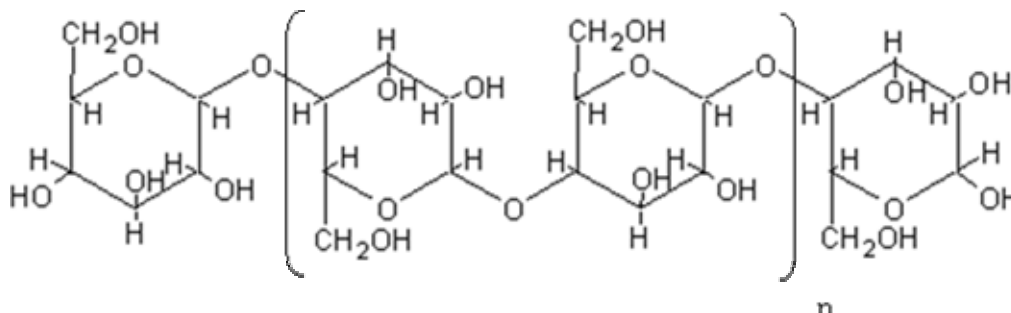




図1 セルロースの化学構造

セルロースは熱、空気、水分といった酸化要素によりグルコース環の水酸基が影響を受けてアルデヒド基からカルボキシル基まで酸化が進む(図2)。

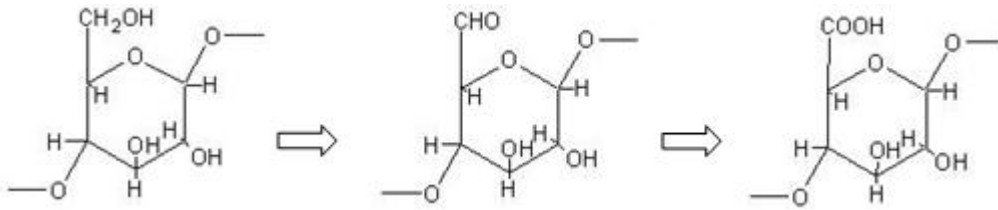


図2 セルロースの酸化劣化の例

さらに強い酸化が起こるとグルコース結合の切断やグルコース環の開環が起こり表1に示すような各種の酸化劣化物が生成される。

表1 絶縁紙の酸化劣化生成物の例

無機物	水、二酸化炭素
アルカン類	メタン、エタン、プロパン、プロピレン
アルデヒド類	アセトアルデヒド、フルフラール
ケトン類	アセトン、メチルエチルケトン
酸類	蟻酸、2-フランカルボン酸、酒石酸
その他	フラン、2-アセチルフラン

絶縁紙はこのような機構の酸化劣化によってセルロースの分子が分解・切断されるため重合度や引張り強さが低下していく。絶縁紙の物理的強度の低下が進行し、落雷や外部短絡などでサージ電流<sup>※2</sup>が変圧器に流れた場合、その時発生する電磁機械力により巻線を被覆した絶縁紙に引張り力がはたらき、絶縁紙に亀裂が生じたり破壊したりする。こうした状態が絶縁紙の寿命であり、変圧器の寿命といえる。

従来から、電気管理技術者などの電気設備管理に携わる者は、絶縁油の劣化生成物や表1に示した絶縁紙の酸化劣化生成物などを対象とした調査を行なって変圧器の保守管理を行ってきた。これらの絶縁紙劣化生成物のうちフルフラールはセルロースの分解にともなって恒常的に生成し、絶縁油に溶解したとき熱に対しても非常に安定で、かつ、実際に使用されている変圧器において、絶縁油中のフルフラール量と絶縁紙の重合度及び引張り強度に高い相関のあることがヨーロッパや国内の変圧器メーカーによって確かめられている。したがって、フルフラールは変圧器の寿命を推定できる決め手といえる。

絶縁紙に破壊が起こるとコイルがショートし重大事故に繋がるが、フルフラールを測定して絶縁紙の劣化状態を的確に把握し、管理することができれば重大事故を未然に防ぐことが可能となる。

※2 サージ電流: 相と大地間、あるいは相間に発生する常規電流よりも大きい過渡的な電流で時間的な変化の大きなもの。

### 3. 発色試薬を用いた絶縁油のフルフラール測定

近年、絶縁紙の劣化度はLCを使って絶縁油を分析し、絶縁油中のフルフラール量から絶縁紙の重合度を求め算出している。この方法は絶縁紙の劣化度をかなり詳細に推定することができるが、先に述べたように機材や時間的な制約がある。また、複雑な分析機器を取り扱わなければな

らないため高度な技術が必要となる。他に、ガスクロマトグラフなどでフルフラールを分析することも技術的には可能と考えられるがLCと同様の短所を持つ。そこで、比較的容易な操作で行なうことができ、大掛かりな分析機器を必要としない比色分析法に着目した。

### 3-1 発色の原理

フルフラールは図3に示す構造をもつ一種のアルデヒド化合物である。アルデヒド類は2,4-ジニトロフェニルヒドラジン(以下 DNPHと呼ぶ)という発色試薬と反応してシッフベース(Schiff-base)を形成する。これをアルカリで処理するとキノイダルニトロニックアシッドのアルカリ塩ができることで茶色のアルデヒド類の量にみあう濃淡のある発色を呈する(図4)。

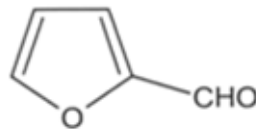


図3 フルフラールの化学構造

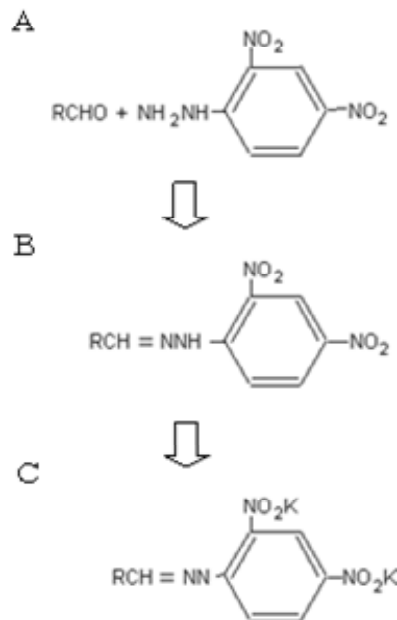
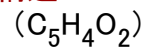


図4 アルデヒド類の発色

A: アルデヒド類とDNPH【淡黄色】

B: シッフベースの形成【黄色】

C: キノイダルニトロニックアシッドアルカリ塩(KOH処理)の形成【茶色】

写真 I は0~2ppmのフルフラール標準液を段階的に採取して発色を行なった例である。この発色液の波長470nmにおける吸光度とフルフラール濃度は比例関係がみられ、目視による観察においても各濃度の区分が可能である。



写真Ⅰ フルフラールの発色

フルフラール濃度:0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 ppm(左から順に)

### 3-2 妨害成分と除去方法

DNPHは低濃度のフルフラールをはじめとするアルデヒド類に鋭敏に反応し呈色するが、変圧器の絶縁油にはフルフラール以外のアルデヒド類が含まれている場合が多い。これらのアルデヒド類は絶縁油が酸化劣化して有機酸が生成される際  
の中間生成物で、DNPHを使った比色分析法では正の妨害となる。

絶縁油は一般に炭素数18の炭化水素を主成分としている。したがって酸化劣化によって生成するアルデヒドは炭素数が1~18の範囲であると推測される。このうち高分子量アルデヒドは水や低級アルコール等の極性溶媒には難溶で溶媒中にほとんど溶出しない。一方、フルフラールは水や低級アルコールによく溶ける。これらの性質を利用して絶縁油中のフルフラールと妨害成分を分離することが可能となった。

写真Ⅱはフルフラールを含有しない使用済み絶縁油を異なった2種類の抽出液で抽出後、その抽出液についてDNPHを使って発色操作を行ったものである。抽出液の一方は20%エタノール溶液、他方はアセトニトリルを使用した。20%エタノール溶液の場合には呈色は見られなかった。しかし、アセトニトリルを使った抽出液はフルフラールを含有しないにもかかわらずアルデヒド類による茶色の呈色がみられた。



写真Ⅱ フルフラールを含有しない絶縁油の呈色

(左:20%エタノール溶液, 右:アセトニトリル)

炭素数9以下のアルデヒド類を対象とした使用済み絶縁油のLCによる分析結果を表2に示す。使用絶縁油に含まれるアルデヒド類は炭素数1(ホルムアルデヒド)から存在し、分子量の増加とともに含有量が増える傾向が見られる。したがって、炭素数10以上の高分子量アルデヒド類も含有することが推測できる。しかし、炭素数4以上のアルデヒド類が20%エタノールにほとんど抽出されないことや、炭素数10以上のアルデヒド類は、極性溶媒に対する溶解度が小さいため、20%エタノール抽出液には移行しないと考えられる。

表2 抽出された使用油中のアルデヒド類 ( $\mu\text{g/g}$ )

アルデヒド類 の炭素 数 抽出溶媒	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub>	C <sub>8</sub>	C <sub>9</sub>
アセトニトリル	0.013	0.012	0.114	0.060	0.014	0.105	0.515	0.329	0.742
20%エタノール	0.001	0.011	0.030	0	0	0	0	0	0

#### 4. 簡易測定試薬

ここで紹介する簡易測定試薬「フルフラールチェック・ユニ」(写真Ⅲ)は、前項の発色作用を応用して、現場で、簡単に、絶縁油中のフルフラールの測定ができるよう開発したものである。

変圧器にレイヤーショートがおきる危険な領域は、1gの絶縁紙から0.015~0.034mg以上のフルフラールが生成したときであることが各種の技術報告において示されている。この危険領域は絶縁油のフルフラール濃度としておおよそ1~2ppmに相当する。この簡易判定試薬は絶縁油中の0~2ppmのフルフラールを0.5ppm刻みの専用比色板を用いて現場で判定することができる





写真Ⅲ 簡易測定試薬「フルフラールチェック・ユニ」

簡易測定試薬での測定手順は以下のとおりである。

が入ったビンにいれる。

② 混合後静置して絶縁油と抽出液が分離するのを待つ。

③ 抽出液を専用注射器で採取後、ろ紙を取り付けてDNPH入りビンに移し入れ、混和後30分静置する。

④ アルカリ液を入れ混合する。

⑤ 2分経過後に専用比色板を使って色を見比べることでフルフラール濃度を判定する。

測定に要する時間はおよそ1時間である。

## 5. フィールドテストの結果

(財)中部電気保安協会管内の使用済み絶縁油約100のサンプルについて調査を行なった。テストは電気技術者が簡易測定試薬を使って発色を行い、発色の程度を専用比色板と比べながらフルフラール濃度を少数1位まで読み取った。さらに、同じ絶縁油を(財)中部電気保安協会 技術センターにおいてLCを用いて分析した。

結果を図5に示す。図は縦軸に簡易測定試薬で

のフルフラール測定値、横軸にLCでのフルフラール分析値をとった。専用比色板の目盛りが最大で2ppmのため、簡易測定試薬での結果が2ppm以上と測定されたデータはプロットしていない。

簡易測定試薬を用いる方法はフルフラール濃度を決定する際に使用する比色板の色見本が0.5ppm刻みのため、0.2～0.3ppm程度の読み取りによるばらつきが発生すると推定される。このばらつきを考慮すると簡易測定試薬での測定結果はLCでの分析値と良く整合している。

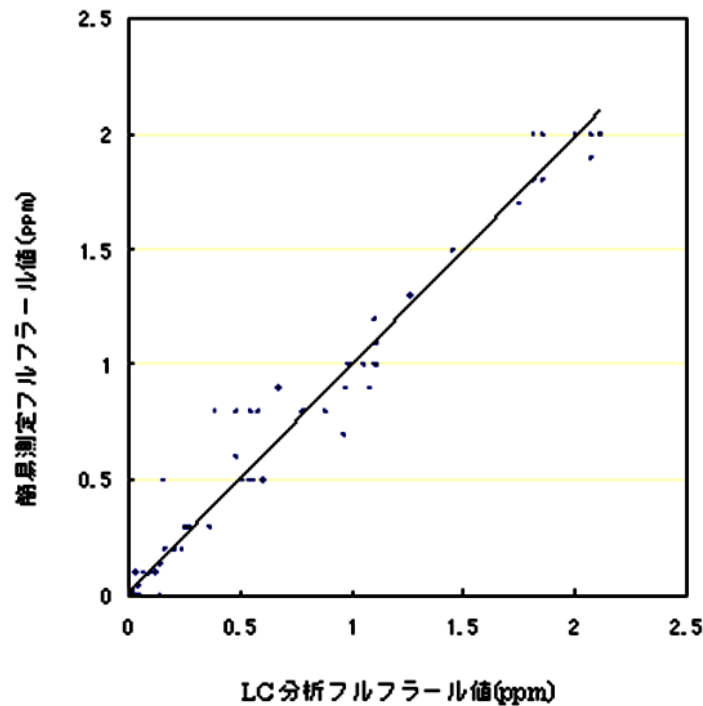


図5 フィールドテストの結果

## 6. おわりに

電気設備管理上で非常に重要な項目であるにもかかわらずフルフラール分析はごく一部の変圧器に対してしか行なわれていないのが現状である。本稿で紹介した手法は、絶縁油中のフルフラールを手軽に、比較的精度良く測定でき、また、測定に要する費用もLC分析に比べ大幅に安価である。したがって、いままで劣化の程度を知ることができなかった多くの変圧器を対象とした劣化度の調査が可能となる。また、簡易測定試薬で、フルフラールの含有量があらかじめ定めておいた以上の測定値となった絶縁油を対象としてLCによる精密な分析を行なって、より高度な電気設備の管理を実現することができると思う。

なお、当社は、本測定法を(財)中部電気保安協会と共同で特許出願し、簡易測定試薬「フルフラールチェック・ユニ」として本年4月から販売を始めた。また、絶縁油の全酸価を手軽に測定できる全酸価測定試薬「ユニチェック」も全国で数多く利用いただいている。今後も、この簡易測定試薬「フルフラール・ユニ」を始めとした弊社が提供する各種サービスが、電気設備管理の一助として活用いただければ幸いである。

## 参考文献

- 1)油中劣化生成物分析調査専門委員会 第13回絶縁油分科会研究発表会要旨集 石油学会 (1992)
- 2)月岡・後藤・森・鈴木 油入変圧器の劣化度診断の考え方 電気学会論文誌A (1986)
- 3)(社)電気共同研究会編 電気共同研究第54巻第5号(その1) (社)電気共同研究会 (1999)
- 4)角田 章 発色試薬を用いたフルフラール分析による変圧器の劣化診断法の開発 (1995)

\* 技術開発部 次長