

メタノール直接型燃料電池の未来

The Future of Direct Methanol Fuel Cell

安田 和 明*

Kazuaki Yasuda

1. はじめに

固体高分子形燃料電池 (PEFC) は自動車用動力源、家庭用コージェネレーション電源としての実用化が見込まれるようになり、環境に配慮した21世紀のクリーンな発電システムとして過剰なほどの期待がもたれている。最近、この燃料電池の発展型とも言えるメタノール直接型燃料電池 (ダイレクトメタノール燃料電池, Direct Methanol Fuel Cell, DMFC) がにわかに注目されはじめています。本稿ではこの燃料電池の原理や課題、開発状況について解説し、産業技術としての可能性について述べる。

2. メタノール直接型燃料電池 (DMFC) の利点

図1に自動車用を念頭に置いたPEFCの3つのタイプについて図示した。一般にPEFCは水素を燃料として発電するもので、現在開発競争が加熱しているのは「純水素型」と「メタノール改質型」である。純水素を燃料として使用するタイプはシステムが簡略で発電性能も高い。しかし「純水素型」の場合、水素のインフラ・貯蔵・コスト・安全性等の面で実用化・普及にはまだ時間がかかる。このため現在ではメタノールやメタンなどの燃料を改質器を通して水素にし、これを燃料として発電することが実用的と考えられている。とりわけ車載用や携帯用可搬電源として利用する場合には輸送に便利で安価、改質もしやすいメタノール燃料が想定されており、「メタノール改質型」の開発が進められている。燃料改質系をもつ改質型燃料電池システムの性能は改質器の性能に大きく左右され、特に車載用には改質器の重量や効率、コスト、起動停止、負荷変動応答性、システムの複雑さ等が課題になっている。メタノールを水素に改質せずにそのまま燃料としてPEFCを動作できれば、改質器が不要になり負荷変動応答性や起動停止の問題も改善できシステムもシンプル・コンパクトになりコスト的にも有利になる。これがメタノールを改質せずに直接PEFCに供給して反応させるメタノール直接型燃料電池の利点である。

3. DMFCの原理と構造

近年注目されているDMFCは、図2のように H^+ イオン (プロトン) 伝導性をもつ厚さ $200\mu m$ 以下の固体高分子電解質膜 (パーフルオロスルホン酸系イオン交換膜) を電極で挟んだ構造で、純水素や改質水素を燃料とするPEFCと同じ構造である。つまりDMFCはPEFCの燃料極側にメタノール (水溶液) を供給するものである。しかし、DMFCはPEFCの内部で「改

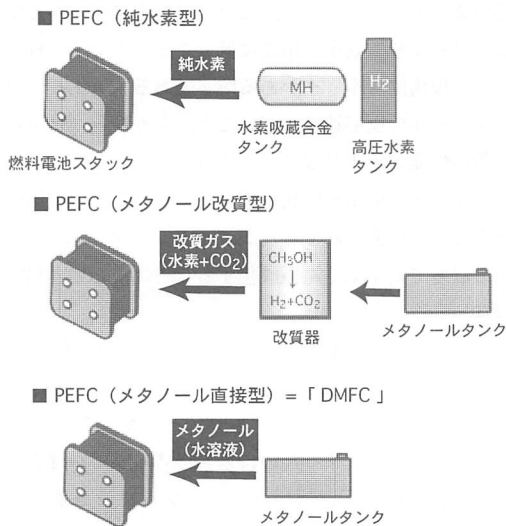


図1 燃料と燃料供給系の違いによる固体高分子形燃料電池 (PEFC) システムの分類

* 通商産業省工業技術院大阪工業技術研究所
エネルギー・環境材料部水素エネルギー研究室主任研究官
〒563-8577 池田市緑丘 1-8-31

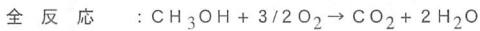
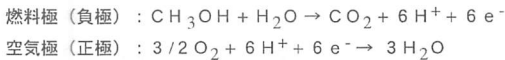
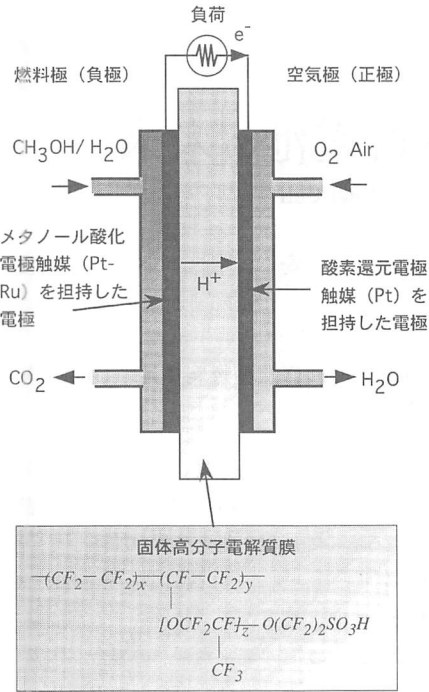


図2 DMFCの基本構造と発電原理

質」を行うものではなく、燃料極で起こる電気化学反応がPEFCとは全く異なる。つまり燃料電池の中でメタノールが水素に改質されてその水素が放電しているわけではなく、図2下の式に示すように燃料極でメタノールが水と反応して酸化されて二酸化炭素とプロトン、電子が生成する反応である。生成したプロトンは膜中を通して空気極側に移動し、空気極側では空気中の酸素がプロトン、電子と結合し還元されて水を生成し、外部回路を電子が流れ電流を取り出せる。燃料極反応以外は水素を燃料とするPEFCと原理的に同じである。全反応はメタノールが酸素と反応して二酸化炭素と水になる反応である。この燃料電池の標準起電力は1.21Vで熱力学的にはPEFCの1.23Vに近く、平衡状態における理論エネルギー効率 $\varepsilon_{rev} = \Delta G^0 / \Delta H^0 = 96.7\%$ と高いので、熱力学的には水素を燃料とするPEFCにひけをとらない。しかしながら後述するように実際には水素を燃料とするよりもセル電圧は大幅に低くなる。固体高分子電解質膜に電極を貼り付けた膜-電極接合体(Membrane Electrode Assembly,

MEA)はメタノール、空気がそれぞれ両側に流れる流路の付いた導電性のセパレーターを介して積み重ねられ、スタックとして必要な電圧を取り出す。これもPEFCとほぼ同様である。

メタノールを燃料として直接電極で酸化する燃料電池は既に70年代に硫酸やアルカリ水溶液を電解質に用いて研究が行われ¹⁻⁴⁾、日本でも日立が5kWスタックの開発を行ったり³⁾、三洋電機が実用化した⁴⁾経緯がある。最近になって環境問題が大きくクローズアップされ、燃料電池の開発が本格的に促進されるようになったことに加え、固体高分子電解質膜の登場によりDMFCの性能は格段に向上してきた。固体高分子電解質膜を用いた燃料電池は水溶液系に比べて作動温度を80-120°Cまで高めることができ、電極におけるメタノール酸化反応の活性が高まり性能の向上が期待できる。また、加圧系にもし易いため空気側の性能を高めることもできる。さらにPEFCは車載用に適した燃料電池であることから大きな市場が見込め、技術的進歩も著しい。

これらの理由から改質器を必要としないPEFCであるDMFCが再度注目されるようになっている。

4. DMFCの技術的課題

実用化間近と言われるPEFCに比べてDMFCは基礎研究の域を出ていない。これは改質水素を燃料とするPEFCよりも効率が格段に低いことによる。それは2つの技術的なネックがあるからである⁵⁾。ひとつはメタノールの反応速度が遅いこと。もうひとつは電解質膜の性能が不十分なことによる。

メタノールの電極酸化反応は古くから多くの電気化学者により研究されてきたが、メタノールを100°C以下の温度で効率よく電極酸化することは決して容易ではない。

メタノールが反応する途中で生じるCO(一酸化炭素)等の中間生成物が電極触媒であるPt(白金)の表面に吸着し、Pt表面上でメタノールが反応できるサイトが減ってしまうためにスムーズに反応が進まない(被毒現象)。PtにRu(ルテニウム)を添加した合金が今のところ最もメタノール酸化の活性が高いが、それでも燃料極側の反応が遅いために実用的な電流密度で発電する際にはかなりの電圧ロスが生じる。このためDMFCでは電極に多量の白金が必要となる。作動温度は高い方がメタノールが反応しやすいが、現在使用されている膜では膜の安定性およびイオン導電性

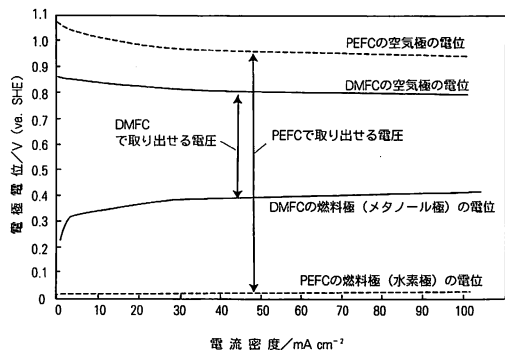


図3 DMFCと水素を燃料とするPEFCの電極電位の比較

の面から120 °C程度が限界である。

もうひとつはメタノールが固体高分子電解質膜を透過する問題がある。固体高分子電解質膜は電解質としての役割を果たすが、同時に燃料と空気が混合しないように両者を分けるセパレーター役を果たしている。ところが現状のパーフルオロスルホン酸系固体高分子電解質膜はメタノールを透過しやすい性質があり、未反応のメタノールが膜を通してカソード側に到達してしまう(クロスオーバーもしくはケミカルショート)。膜を透過して空気極に到達したメタノールは空気極で酸素と反応してCO₂と水を生成し、このときの反応のエネルギーは全て熱となり発電には関与せず燃料利用率が低下し効率のロスをまねく。それだけでなく、空気極電極触媒上にメタノールが存在すると空気極電位を低下させる。現在のDMFCではこのクロスオーバーも出力や効率を低下させる大きな原因となっている。供給するメタノール水溶液のメタノール濃度が濃いほど透過量が多い。

図3はDMFC、PEFCの各電極電位(燃料極と空気極間の電位差から電池内部のオーム抵抗によるロス分を差し引いたものがセル電圧)⁶⁾を比較したもので、これら二つの技術的問題点の影響を示す。燃料極の電圧ロスに加えて空気極の電圧ロスもあり、DMFCで取り出せる電圧は水素を燃料とするPEFCに比べて低くなる。

5. DMFC研究開発の現状

DMFCは技術的課題はあるものの、アメリカにおけるDARPA (Defense Advanced Research Project Agency), DOE (U. S. Department of Energy) のプログラムや、ヨーロッパにおけるJOULEプログ

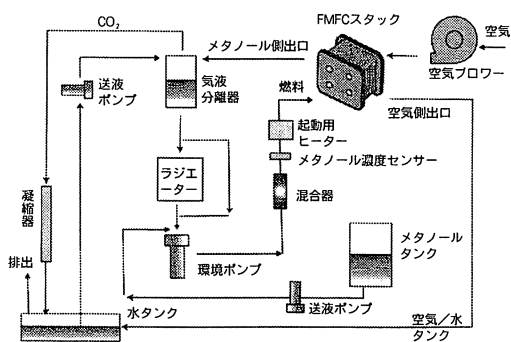


図4 メタノール・水循環系を備えたポータブルDMFCシステムの構成

ラムの中で開発が行われ、その性能は最近大きく改善されてきた。開発目的は主に携帯用ポータブル電源と自動車等の輸送用電源である。

携帯用としては60°C程度、常圧で空気量論比も小さいことが望まれる。輸送用では改質型PEFCの出力密度に近づけるため高温での運転が想定されている。現在開発が行われているDMFCは構成材料の点からは、燃料極電極触媒に Pt-Ru 系触媒、空気極にPt、電解質膜にはNafion™ などパーフルオロスルホン酸膜が主に用いられている。

JPL (Jet Propulsion Laboratory) はDARPA から資金を受け、Giner, Inc. や南カリフォルニア大学等と共同でDMFCを開発し、高いセル性能を報告している。図4にJPLのDMFCシステムを示す⁷⁾。DMFCにおけるメタノール供給方式としては、液体として供給する方式(liquid-feed)と気化器を通してガスとして供給する方式(vapour-feed)が考えられるが、図4のシステムはliquid-feedである。未反応メタノールと水は回収して循環させるシステムになっている。フィードメタノールの濃度はセル出力とクロスオーバーによる燃料ロスに密接に関係するため、メタノール濃度センサーを設置して所望の濃度のメタノール水溶液が供給されるようメタノールと水を混合するシステムになっている。

JPLでは90°C、20psigにおいて34%の総合効率(電圧効率×燃料利用率)を既に報告している^{8,9)}。これはセル電圧0.5V (300mA/cm²)、クロスオーバーによる燃料ロス20%を意味している。現在150W電源を開発中である。

Giner, Inc. は JPLと共同で早くから liquid-feed DMFCの開発を報告している¹⁰⁾。図5はGinerの55

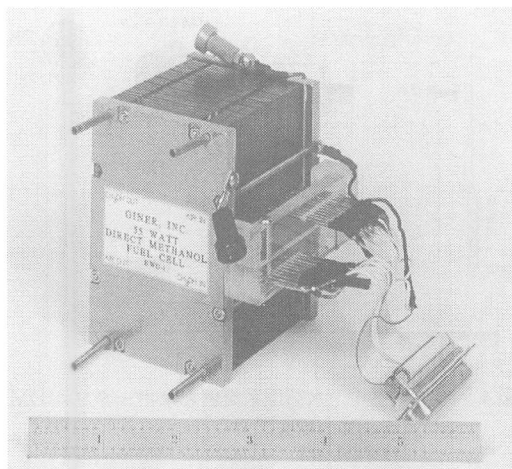


図5 Giner, Inc. 55 W DMFCスタックの外観

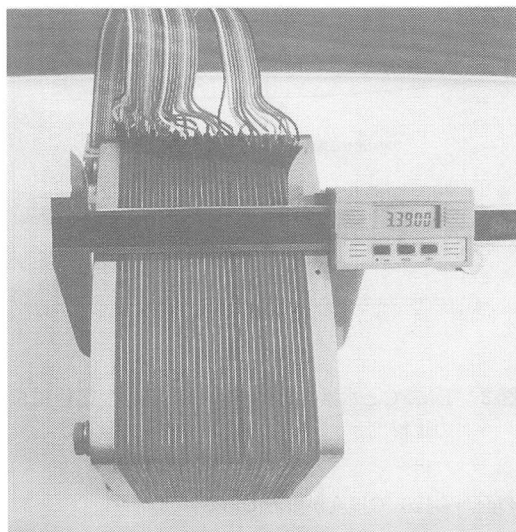


図7 LANL DMFC 30セルスタックの外観
極面積：45cm²

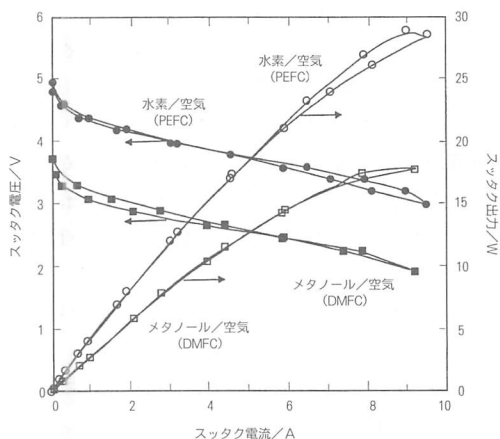


図6 LANL DMFC 5セルスタックの性能
上は同スタックに水素を供給して評価
した結果. 温度：60℃, 空気圧力：0.76
atm, 電極面積：45cm²

Wスタックで、モールド加工したグラファイト製セパレーターを使い、非常にコンパクトな設計（10セル/インチ以上）になっている。また、メタノール透過量の少ない膜の研究開発を活発に行い、試作膜を評価している¹³⁾。

LANL (Los Alamos National Laboratory : ロスアラモス国立研究所) では (i) 50W/160Wh クラスのポータブル電源および (ii) 自動車用電源としてDMFCを開発しており、(i) はDARPAから支援を受け、(ii) はDOEから支援を受けている。LANLではRenらがPt-Ru系触媒とNafionTM膜を使って極めて高いセル出力と多くの研究成果を報告してい

る¹²⁻¹⁴⁾。図6はLANLの電極面積45cm²、5セルスタック（1セルあたりの厚みは1.8mm）の、ポータブル電源としての作動条件における性能である¹⁴⁾。水素を燃料とする場合に比べてセル電圧は低いが、半分以上の出力は出せる。このセル性能は燃料の重量や体積が問題になるような長時間の発電になれば水素を燃料とするシステムに対抗できるとしている。DMFCシステムには水の循環系や熱交換器、空気供給系等が必要であるが、これら補器類と燃料を併せて200Wh/kgがLANLの目標で、この数値は50W電源で10h作動の場合のLi電池の性能値である。輸送用としては100℃、2.8atmで0.15W/cm²、37%の総合効率（セル電圧：0.5V、燃料利用率：90%）で、1kW/L以上の出力密度が報告されている。Pt 担持量は両極で2.6 mg/cm²である。最近では白金の利用率を高め、1.2 mg/cm²まで低減した研究結果が報告されている。現在の改質型PEFCシステムに必要な全白金量はおよそ2gPt/kW程度であるが、LANLのDMFCに必要な白金の量は5gPt/kWであるという。図7はLANLで開発された30セルスタックで、出力は50W、100℃なら200Wが期待できるという。スタックの長さは3.39インチに収まっている。

一方、米国MotorolaはLANLの技術を使って1インチ四方で厚み10分の1インチ以下の超小型DMFCを開発したと発表している。セル性能等は明らかではないが、エネルギー密度は従来の充電式電池の10倍で、



図8 Motorola社が試作したDMFC搭載携帯電話
右はメタノールカートリッジ

携帯電話なら1カ月以上の使用が可能で、携帯電話、ノートパソコン、ビデオカメラなど小型電子機器の電池を置き換える可能性があるという。図8はMotorolaが試作した携帯電話で、DMFCを内蔵しメタノールカートリッジを交換して燃料を充填するようになっている。DMFCは単セル電圧が低いが、Motorolaは携帯機器を直接駆動できる効率的な変換回路を開発し、複数のセルを積層することなく必要な電圧を得られ小型化が可能になったという。小型電子機器用の「Micro Fuel Cell」^{15, 16)}を開発するManhattan Scientifics, Inc.も試作セルでLiイオン電池の3倍の300W時/kg燃料を達成したと発表している。

一方、欧州ではSiemensやNew Castle大学等が活発に研究開発を行っている。Siemensはセル面積550cm²、最大出力90Wのスタックを報告している¹⁷⁾。

日本でもメタノールの陽極酸化反応に関する基礎研究の蓄積は多く、現在大学や国立研究所などでDMFCに関する基礎研究が行われている。日本自動車研究所は平成10年度よりNEDOからの委託を受け、企業や大学と共同してプロトタイプ車を開発するプロジェクトを進めている¹⁸⁾。

5. 性能向上・コスト低減のための材料開発

DMFCのセル性能は最近急速に改善されてきたものの改質型のPEFCとは差があり、メタノール酸化活性の向上とクロスオーバーの抑制という課題は解決されていない。また、高価な材料を使わざるを得ず、コ

スト面が問題である。DMFCの実用化はこれらの課題をクリアできる高性能な材料開発にかかっている。

高いアノード過電圧を低下させるブレイクスルーが第一に求められる。また、性能は良くても白金を大量に使用するのでは普及は難しい。実際に改質型のPEFCではわずかに数ppmのCOの存在で白金触媒の性能が低下し問題となっていることを考えるとDMFCは遙かに被毒を受けやすい系だけに、現在のPt-Ru合金触媒では過電圧と白金使用量の大幅な低減は望めない。メタノール酸化活性を高める新規な電極触媒の開発が望まれており、白金系合金触媒を中心に種々の触媒系が研究されている^{19, 20)}。

メタノールの電極酸化反応には水が必要である点や固体高分子電解質膜の加湿、セルの冷却等を考慮すると、メタノールを水で希釈し水溶液として供給することは好ましい面もある。しかし、クロスオーバーの問題から現在のところ実際セルに供給するメタノール水溶液は3%程度、つまり97%が水である。これは燃料のエネルギー密度の低下や水を回収・循環するシステムを必要とすることを意味する。また、前述のようにメタノールの膜透過は燃料利用率と空気極電位の低下を招く。このためメタノールを透過しない代替膜の開発が望まれる。メタノールの透過を妨げるバリアー層を膜内に設ける考え方のひとつとして、メタノールを透過させずに水素を透過させるPd(パラジウム)の薄膜をNafionTM膜でサンドイッチした構造の複合膜を使用する試みが報告されている²¹⁾。前述のManhattan ScientificsのマイクロDMFCにもこの種のバリアー層が用いられているようである。メタノール透過性の低い新しい固体高分子電解質膜素材の開発も活発に行われている^{11, 22)}。しかし、メタノールの透過率は低くても抵抗が高かったり機械的・化学的安定性に欠けるような膜を使うよりは、現状膜でフィードメタノールの濃度を制御した方が効率を出すには今のところ現実的のようである。

一方、メタノールの酸化反応速度を高めるブレイクスルーとして極めて有効なのが作動温度を高めることで、より高温で使用できる新しい電解質膜の開発も望まれている²³⁾。

6. DMFC技術の展望

メタノール直接型燃料電池はメタノール酸化活性とクロスオーバーという技術課題は解決されていないものの、PEFC開発における白金の利用率や電極活性の

向上, 内部抵抗の軽減, セル・スタック設計技術などでの著しい技術進歩のおかげで大きく性能が向上してきた。改質型に比べればセル性能は低いものの, 改質器の改質効率, 重量, 大きさ, 起動停止時のデメリット等を考慮すればある程度の性能の低さはカバーできる。ただ, 自動車用途では内燃機関との比較になるだけに高い性能と効率, 厳しいコストが要求されるためにハードルは高く, DMFCで白金使用量が多くなる点は明らかに欠点と言える。しかし, 触媒や膜材表面でのブレイクスルーがあるならば状況が一変することもあり得よう。一方, ポータブル電源, 特に携帯電話などの小型電子機器では必ずしも高い効率が要求されるわけではなく, コンパクトさや充電する必要がなかったり長時間動作できたりという面が重視される。この用途では取り出す電流が非常に小さいことから, ポンプや熱交換器など複雑な機器類を排した超小型DMFCも可能になり, 材料面での制約も幾分緩くなっていく。充電式の電池との競合を考えると性能面や経済性の点で比較的導入しやすい分野ではある。とはいえ現在のDMFCはまだ基礎研究段階で, 実用性, 耐久性, 信頼性が決して確認されたわけではない。ある程度温度を高めないと出力が出にくいのも事実である。

液体燃料が直接使え, 水素タンクも改質器もいらないコンパクトでシンプルなDMFCシステムは産業技術として今後大きな可能性を持っている発電技術であり, DMFC研究開発の着実な進展ならびにその実用化が期待される。

謝辞

スタックの写真を提供いただいたGiner, Inc. の Jack Kosek 博士, LANLの Xiaoming Ren 博士 および日本モトローラー社に感謝致します。

参考文献

- 1) R. W. Glazebrook, J. Power Sources, 7, 215 (1982).
- 2) C. L. Sylwan, Energy Conversion 17, 67 (1977).
- 3) 津久井, 加茂, 省エネルギー, 37, 15 (1985).
- 4) サンヨー液体燃料電池販売用カタログ (1967).
- 5) 安田, 「固体高分子型燃料電池の開発と実用化」, 技術情報協会, 第7章 (1999).
- 6) K. R. Williams and G. T. Burstein, Catalysis Today, 38, 401 (1997).
- 7) S. R. Narayanan, T. Valdez and W. Chun, Electrochem. Solid-State Lett., 3, 117 (2000).
- 8) G. Halpert, S. R. Narayanan, T. Valdez, W. Chun, H. Frank, J. Kosek, C. Cropley and A. LaConti, Intersoc. Energy Convers. Eng. Conf., 32nd (Vol. 2), 774 (1997).
- 9) S. R. Narayanan, T. Valdez, N. Rohatgi, W. Chun and G. Halpert, Abstr. 1998 Fuel Cell Seminar, 707 (1998).
- 10) J. A. Kosek, C. C. Cropley, and A. B. LaConti, Proc. -Electrochem. Soc. 96-8, 322 (1996).
- 11) J. A. Kosek, C. C. Cropley, M. Hamdan and A. Shramko, Abstr. 1998 Fuel Cell Seminar, 693 (1998).
- 12) X. Ren, M. S. Wilson and S. Gottesfeld, J. Electrochem. Soc., 143, L12 (1996).
- 13) X. Ren, S. C. Thomas, P. Zelenay and S. Gottesfeld, Abstr. 1998 Fuel Cell Seminar, 693 (1998).
- 14) X. Ren, P. Zelenay, S. Thomas, J. Davey and S. Gottesfeld, J. Power Sources, 86, 111 (2000).
- 15) R. G. Hockaday, US Patent 5, 759; 712 (1998).
- 16) <http://www.h2fc.com/tech.html>
- 17) M. Baldauf and W. Preidel, J. Power Sources, 84, 161 (1999).
- 18) 渡辺, 自動車研究, 22, 238 (2000).
- 19) E. Reddington, A. Sapienza, B. Gurau, R. Viswanathan, S. Sarangapani, E. S. Smotkin and T. E. Malouk, Science, 280, 1735 (1998).
- 20) 矢島, Zhu, 内田, 渡辺, 電気化学会第67大会講演要旨集, 3N07, (2000).
- 21) C. Pu, W. Huang, K. L. Ley and E. S. Smotkin, J. Electrochem. Soc., 142, L119 (1995).
- 22) J. T. Wang, J. S. Wainright, R. F. Savinell and M. Litt, J. Appl. Electrochem., 26, 751 (1996).

協賛行事ごあんない

平成12年度資源・素材関係学協会合同秋季大会 「資源・素材学会 2000 (秋田)」について

〔主催〕 (株)資源・素材学会

〔会期〕 2000年10月3日(火)～5日(木)

〔会場〕 秋田大学

一般教育1号館および2号館

(秋田市手形学園町1-1)

〔内容〕 シンポジウム, 一般発表, 見学会,
ポスターセッション, 懇親会 等

〔問合せ先〕 (株)資源・素材学会

東京都港区赤坂9-6-41

Tel 03-3402-0541, Fax 03-3403-1776