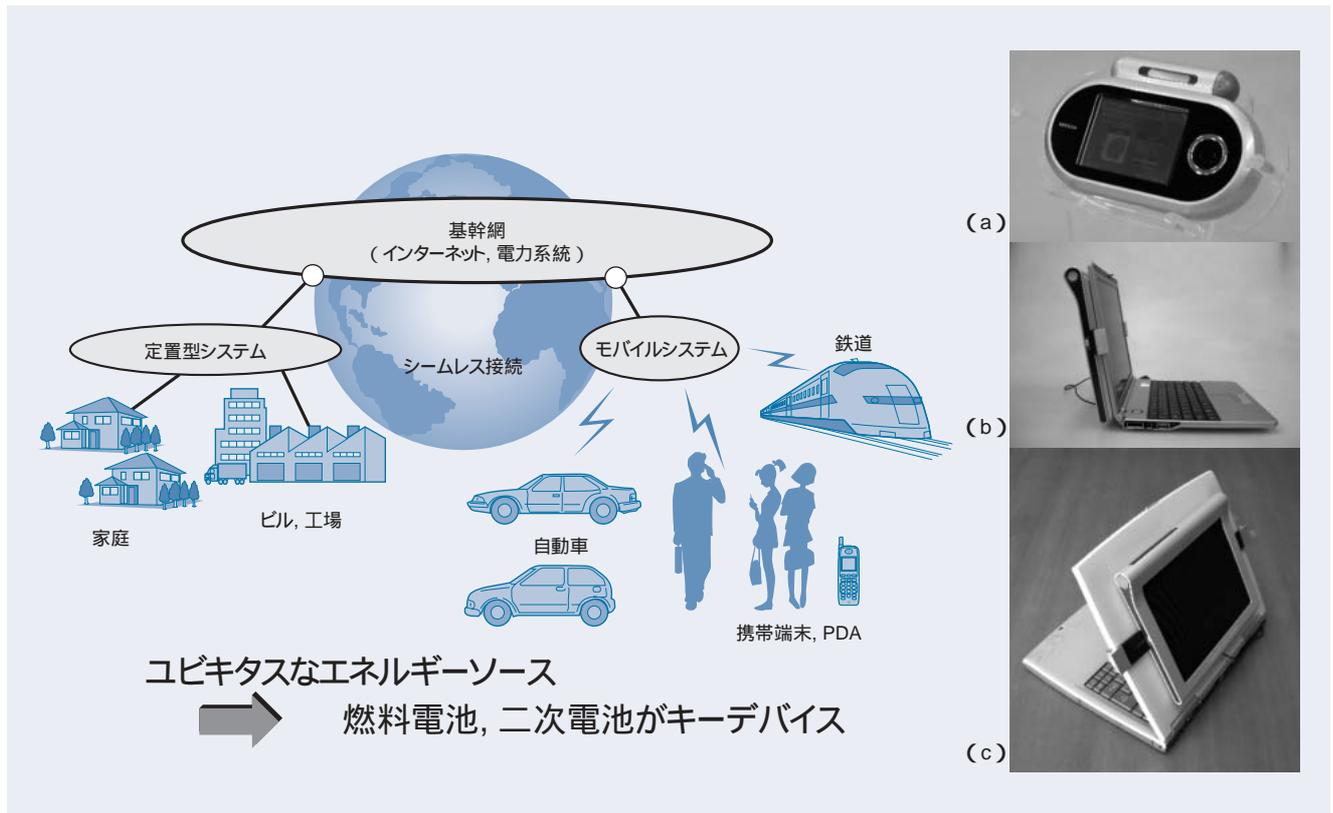


モバイル機器用メタノール燃料電池の開発

Direct Methanol Fuel Cells for Mobile Appliances

森島 慎 Makoto Morishima 鈴木 修一 Shūichi Suzuki
高森 良幸 Yoshiyuki Takamori 相馬 憲一 Ken'ichi Souma



注：略語説明 PDA(Personal Digital Assistant)

メタノール燃料電池の試作品と、この電池で駆動するモバイル機器の例(a),(b),(c)

ユビキタス情報社会を実現する電池電源として、メタノール燃料電池が期待されている。この燃料電池は、燃料を入れ続けさえすれば、充電する必要がなく、いつでも、どこでも利用できるキーデバイスになる。(a)はメタノール燃料電池を内蔵したマルチビューワ、(b),(c)はビギンバック型メタノール燃料電池を搭載したノートパソコンの概観をそれぞれ示す。

モバイルパソコンや携帯電話などの情報機器類は、今では日常生活に欠かせないツールとなっており、今後の情報家電などの普及も相まって、「ユビキタス情報社会」の到来が現実味を帯びてきている。一方、これらモバイル機器類の消費電力の増加を十分カバーできるような電池電源システムがまだ開発されていないという実態がある。

現在利用されているLiイオン二次電池は、理論的限界にまで開発が進んできている。そのため、メタノール

燃料電池電源システムが新たなエネルギー源として注目されてきた。この燃料電池は、メタノールと水、および酸素から電気を生み出す、いわばマイクロ発電機である。燃料と空気の供給で発電を開始し、排出物は水と二酸化炭素だけである。日立製作所は、メタノール燃料電池を実用化するため、キーになる材料開発からシステムまで一貫した開発を推進中である¹⁾。燃料補給には、リサイクルが可能なカートリッジの利用を計画している。

1 はじめに

ユビキタス情報社会を支えるモバイル機器や携帯電話の電

池電源としては、現在、Liイオン二次電池が使用されている。しかし、情報機器類の機能向上に伴って消費電力が増大しつつあり、Liイオン二次電池の容量が理論的限界に達してきたため、モバイル機器の利用者は、動作時間を短くせざるを

えない状況になってきている。このような背景の中で、メタノール燃料電池が注目されている。この燃料電池は小型かつ軽量で、しかも、メタノール燃料を入れ続ければ充電する必要がないため、早期の製品化が期待されている。

ここでは、メタノール燃料電池の原理と課題、かぎとなる材料である電解質膜と触媒、およびそれらで構成する膜・電極接合体について述べる。

2 メタノール燃料電池の原理と課題

メタノール燃料電池の動作原理は以下のとおりである。まず、燃料極の触媒上でメタノールと水が反応し、水素イオンと電子、および二酸化炭素を生成する。生成された水素イオンは電解質膜中を、電子は外部回路をそれぞれ通り、空気極へ到達する。空気極触媒上では水素イオンと電子と酸素が反応し、水を生成する。すなわち、全体の反応としては、メタノールと酸素から電気エネルギーを取り出し、水と炭酸ガスを排出することになる(図1参照)。

メタノール燃料電池では、燃料として用いるメタノールの濃度により、取り出すことのできるエネルギーが変化する。このため、メタノール濃度が30%以上の水溶液を用いれば、現在モバイル機器で主に使用されているLiイオン二次電池をしのぐエネルギー密度になると予想される(図2参照)。

このメタノール燃料電池のかぎとなる材料である電解質膜と触媒については、それぞれ大きな開発課題が存在する。電解質膜では、メタノール透過が発電効率低下の大きな要因となっている。また、触媒では、触媒上で起こるメタノールと水から電子を取り出す反応が比較的遅いことが、出力低下の大きな要因となっている。これらのことから、メタノールを透過させない電解質膜と、メタノール反応活性の高い触媒の開発が重要なポイントとなる。このため、日立製作所は、分子構造設計やナノテクノロジーを利用した電解質膜と触媒の開発を進めている。

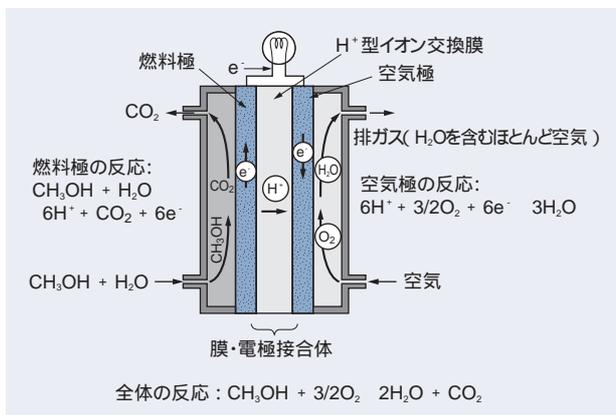
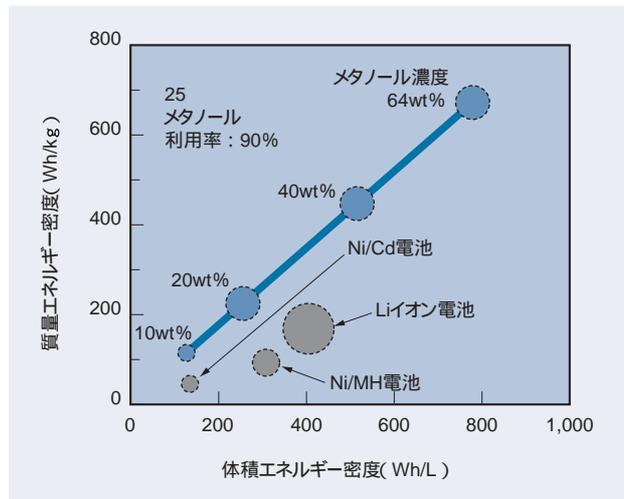


図1 メタノール燃料電池の概略構造と動作原理

メタノールと酸素を燃料として発電し、排ガスとして炭酸ガスと水が生成される。



注: メタノール燃料電池; 計算値, その他の電池; 実績値

図2 各種電池のエネルギー密度比較

メタノール燃料電池に30 wt%以上の燃料を使用することで、Liイオン電池を上回る高いエネルギー密度が得られる。

しかし、仮にこれらの優れた材料ができたとしても、優れた電池ができるわけではなく、電解質膜と触媒を一体化する技術が必要となる。これは、電池の性能を大きく左右する重要な点である。

3 メタノール燃料電池の主な構成材料

3.1 電解質膜

電解質膜に必要なとされる主な特性は、高い水素イオン伝導性と低いメタノール透過性であり、これらを両立させることがきわめて重要である。

燃料電池に用いられている電解質膜の一つに、ポリパーフルオロアルキルスルホン酸がある。この電解質膜には親水

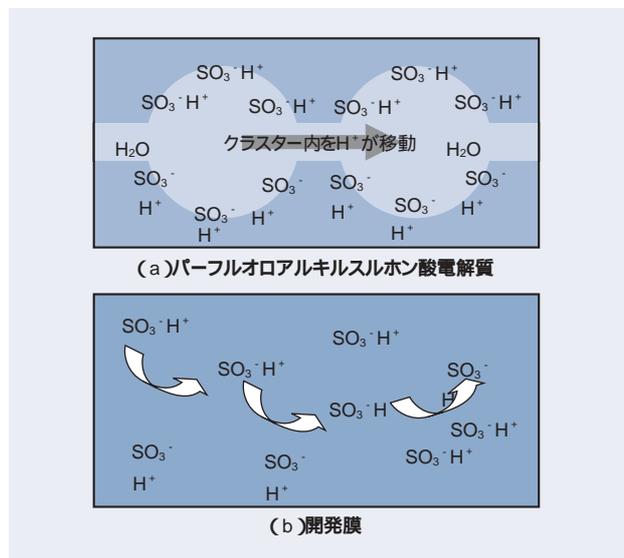


図3 水素イオン伝導の仕組み

(a)のようなクラスター構造を持つ膜では、メタノール透過性が大きいため、(b)のような構造とすることでメタノール透過を抑制した。

性の部分と疎水性の部分があり、親水性の部位が集まってできたクラスターチャンネルと呼ばれるナノ相分離構造をとることが知られている²⁾。この電解質では、水素イオンがこのクラスターチャンネルを移動することで、高い水素イオン伝導性を発揮する(図3(a)参照)。

しかし、メタノール燃料電池にこの電解質膜を使用した場合、メタノールが水素イオンとともにこのクラスターチャンネルを移動してしまい、その結果、発電効率が大きく低下するという問題があった。

電解質膜の開発にあたっては、この問題を解決するために、まず、電解質材料がクラスターチャンネル構造を形成しないように、分子構造設計を行った。さらに、高い水素イオン伝導性と低いメタノール透過性が両立するように、イオン交換基を適正に導入し、制御した。その結果得られた電解質膜は、クラスターチャンネルを持たない、ほぼ均質な構造であり、従来の材料と同程度のイオン伝導率を持ち、メタノール透過性は約 $\frac{1}{10}$ にまで低減した。この電解質膜は、従来の材料と異なり、水素イオンが電解質膜中で拡散することで、高い水素イオン伝導性を持つようになると推定される(図3(b)参照)。

3.2 ナノ分散技術を用いた触媒

メタノール燃料電池用触媒は、カーボン担体の上に、貴金属(一般的に白金や白金合金)を微粒子状にナノサイズで分散させたものである(図4(a)参照)。燃料極でのメタノールと水の反応は貴金属表面で起こるため、貴金属粒子をできるだけ微細にし、比表面積を増加させることが、反応活性向上に有効である。

触媒についての課題は、貴金属粒子をできるだけ小さな粒子でカーボン単体上に均一に分散させることと、小さな貴金属粒子を凝集させずに長時間維持することの2点である。

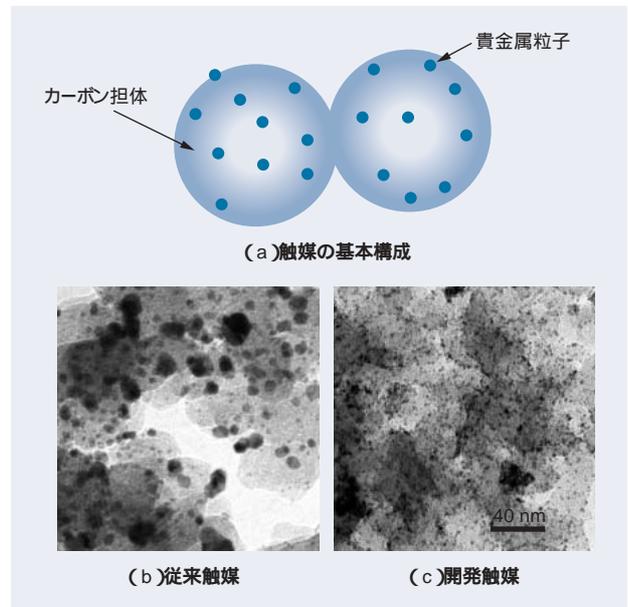


図4 触媒の構成

触媒の基本構成(a)では、カーボン担体上に貴金属粒子が分散している。従来の触媒(b)と開発触媒(c)の透過電子顕微鏡写真では、薄いコントラストの部分がカーボン担体で、黒いコントラストの部分が貴金属粒子である。開発触媒では、従来の触媒に比べ、貴金属粒子を $\frac{1}{5}$ 程度の粒子径で凝集させることなく、カーボン担体上に分散させることに成功した。

触媒の開発にあたっては、触媒調製条件を適正化することにより、小さな貴金属粒子を作製するとともに、カーボン担体の表面改質を行うことで、貴金属粒子をカーボン担体表面に固定し、凝集させずに均一分散させた。このようなナノ分散技術を用いることにより、開発触媒では、従来比で $\frac{1}{4}$ から $\frac{1}{5}$ のサイズである直径3 nm以下の貴金属粒子を実現した(図4(b),(c)参照)。

3.3 膜・電極接合体の微細構造

電解質膜や触媒の性能が優れていても、それらを一体化

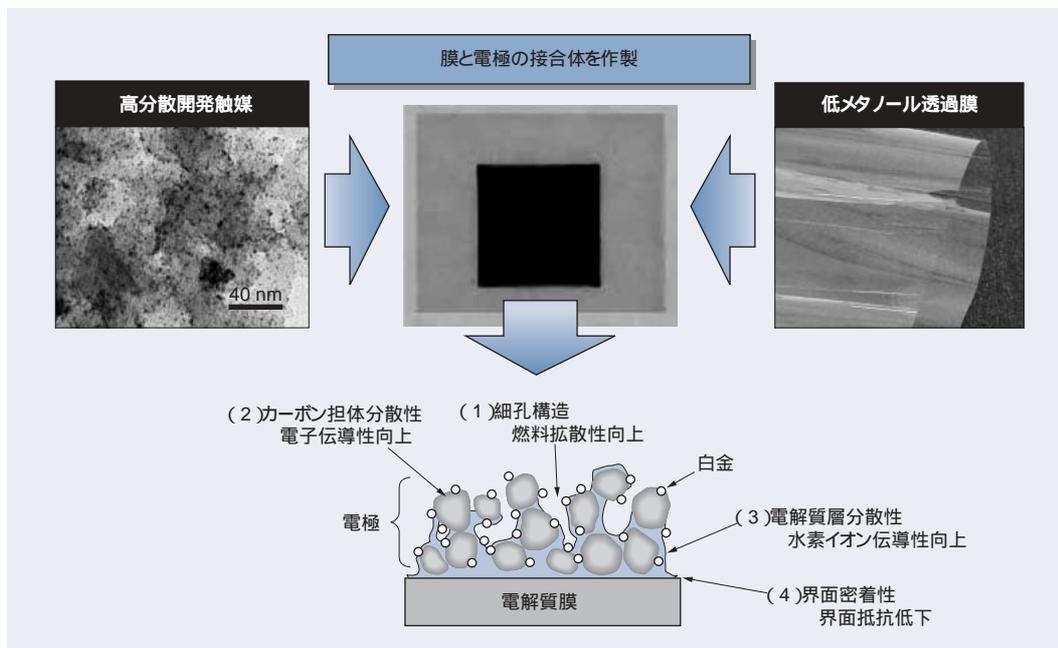


図5 膜・電極接合体の断面

電解質膜と電極を一体化し、膜と電極の接合体を形成する。貴金属上の反応で生じた電子はカーボン担体中を、水素イオンは電解質中をそれぞれ伝導する。

する技術しだいで、電池の性能は左右される。

膜・電極接合体は、電解質膜と電極（触媒と電解質の混合層）で構成する（図5参照）。

膜・電極接合体の性能に寄与する因子としては、電極構造と、電極・電解質膜界面の密着性があげられる。電極構造では、触媒や電解質の分散性、細孔構造がきわめて重要である。これらの因子は複雑に絡み合っており、反応に伴う物質移動に大きく関与する。

細孔が極端に少ない電極構造の場合は、燃料の拡散性が悪く、反応に寄与しない触媒が増加する。逆に、細孔が多すぎるとカーボン担体や電解質の接触が希薄になり、電子や水素イオンの伝導性が低下する。したがって、電極の空き率を適正に制御することが重要である。電解質膜と触媒の性能を十分に引き出すために、触媒・電解質混合条件、電極塗布条件、および電解質膜・電極接合体条件について詳細な検討を行い、従来より高い性能を持つ膜・電極接合体の開発に成功した。

4 メタノール燃料電池の基本構造

1枚の膜・電極接合体から得られる電圧は1 V以下と低い。電子機器用の電源に適用するためには、所定の電圧になるまで複数枚の膜・電極接合体を直列につないで使用する必要がある。したがって、膜・電極接合体を組み合わせて、一つの電源に仕上げるための実装技術が重要である。

メタノール燃料電池の基本構造には、大別して、平面型と積層型³⁾の二つがある。平面型メタノール燃料電池の概略構造を図6に示す。中心の燃料タンクを挟んで、両面に膜・電極接合体が配列されており、各膜・電極接合体は直列に接続した構造となっている。メタノール燃料は吸い上げ材の毛管力によって燃料タンクから燃料極に、酸素は自然拡散によって大気中から空気極にそれぞれ供給される。このため、平面型ではポンプやブロワといった補機を必要とせず、単純

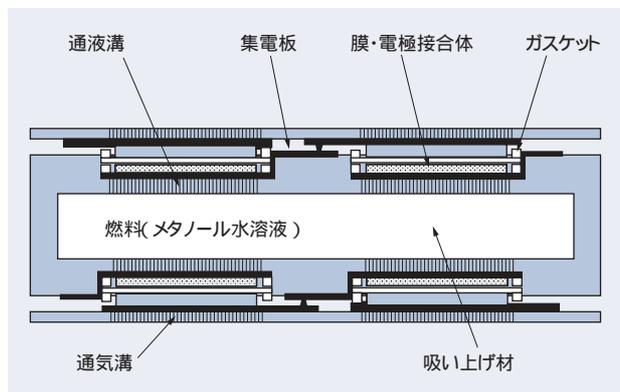


図6 平面型メタノール燃料電池の概略構造

メタノール燃料は毛管力で、酸素は自然拡散でそれぞれ供給される。このため、ポンプやブロワなどの補機を必要としない。

でコンパクトな電源形成が可能である。

5 おわりに

ここでは、モバイル機器用のメタノール燃料電池について述べた。

実用化に向けたメタノール燃料電池の稼働時間の延長と小型・軽量化を図るためには、高濃度のメタノール水溶液に耐えられるキーマテリアルの開発が必須であり、実用化までには、いっそうの研究開発が必要と考える。

日立製作所は、「長く使える」、「環境負荷が少ない」、「再利用できる」をコンセプトに、触媒や電解質膜などの構成材料から、電源システムに至るまでの開発を一貫して行うことにより、環境に配慮した、使いやすい高性能なメタノール燃料電池の製品化を目指していく。

この研究の一部は、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)からの助成を受けて実施した。また、リサイクル可能なカートリッジについては、株式会社東海と共同で開発を進めている。

参考文献

- 1) 加茂, 外: メタノール燃料電池, 日立評論, 66, 2, 135~138(1984.2)
- 2) 本間, 外: 最新PEFCの開発技術と応用, 燃料電池開発情報センター(2001.5)
- 3) 燃料電池最前線, 日経メカニカル(2001.6)

執筆者紹介



森島 慎

1993年日立製作所入社, 日立研究所 燃料電池部 所属
現在, モバイル機器用メタノール燃料電池の電解質膜の開発に従事
高分子学会会員
E-mail: morisima @ gm. hrl. hitachi. co. jp



高森 良幸

1992年日立製作所入社, 日立研究所 燃料電池部 所属
現在, モバイル機器用メタノール燃料電池の膜・電極接合体の開発に従事
E-mail: takamori @ gm. hrl. hitachi. co. jp



鈴木 修一

2001年日立製作所入社, 日立研究所 燃料電池部 所属
現在, モバイル機器用メタノール燃料電池の触媒の開発に従事
日本金属学会会員
E-mail: shsuzuki @ gm. hrl. hitachi. co. jp



相馬 憲一

1981年日立製作所入社, 日立研究所 燃料電池部 所属
現在, モバイル機器用メタノール燃料電池の研究開発に従事
工学博士
日本化学学会会員, 日本機械学会会員
E-mail: ksouma @ gm. hrl. hitachi. co. jp