

メタノール燃料電池

Methanol Fuel Cells

既存可搬移動電源の問題点を解消した新しい電源の開発が待望されている。これにこたえるものとしてメタノール燃料電池があることに着目し、要素技術の開発を進めた。

従来メタノール燃料電池では、大量の白金触媒を使用してもわずかな電流密度しか得られないという欠点があり、実用化は困難とされていたので、白金量の低減と性能向上を研究開発の最重点課題とした。

その結果、白金使用量を当初の15g/Wから0.3g/Wにまで低減することができた。

更に、開発した要素技術を用いて3種の小形モデル電池、及びゴルフカート駆動用のメタノール燃料電池・鉛蓄電池組合せ電源を試作し、実用化のための技術的見通しを得た。

田村 弘毅* Kôki Tamura
津久井 勤** Tsutomu Tsukui
加茂 友一* Tomoichi Kamo
工藤 徹一*** Tetsuichi Kudô

1 緒言

最近、産業用機器や家庭用電気品に用いる出力数ワット～数キロワットの小型軽量可搬電源に対するニーズが増大している。現在この分野の用途には、乾電池、蓄電池及びエンジン発電機が使われているが、乾電池には単位エネルギー当たりの価格(円/Wh)が高いという欠点があり、蓄電池には充電の煩わしさが、またエンジン発電機には騒音、電気的ノイズ、有害廃ガスなどの問題があり、これらの欠点のない新しい電源の開発が待望されている。

これにこたえるものとして、燃料電池が考えられる。燃料電池は、燃料のもつ化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換する装置であるため、発電効率が高く、騒音や廃ガスなどの問題が少ないという利点を潜在的にもっている。そのため、現在世界各国で開発が進められており、その主力は化石燃料を改質装置で水素に代えて使用するリン酸型や熔融炭酸塩型におかれている。これらのタイプは、安価な燃料を使用できるうえに高い効率が高得られるので、大出力発電用として有望視されている。しかし、特別の燃料改質装置が必要であるうえに、電池に供給する燃料の形態が気体であるため取扱いが難しい、という欠点があり、小型軽量を目指す可搬移動電源としては適さない。

そこで考えられるのが、液体燃料をそのまま電気化学的に反応させる燃料電池である。その代表例として、液体のヒドラジンを燃料とするタイプがある¹⁾。しかし、ヒドラジンの価格が極めて高く、軍事用などの特殊用途にしか使えない。したがって、これに代わるものとして、メタノールを液体のまま反応させるメタノール燃料電池に着目した。

燃料電池の研究は古い歴史をもち、このメタノール燃料電池も、昭和30年代後半から40年代前半にかけて研究されたことがあった^{2), 3)}。しかし、メタノールを常温で直接電気化学的に反応させるために、大量の白金触媒を必要とし、しかも大量の白金を使用しても反応が遅く、わずかな電流しか得られないという問題があり、これを解決する見通しがたたなかったことから、すべての研究が中断された。

しかし、もしこの問題が解決できれば、非常に便利な電源を社会に提供できることになる。そこで、あえてこの難問に取り組み、要素技術の開発を図るとともに、開発技術を用いて数種の電池を試作し、実用化への技術的可能性を検討した。

2 メタノール燃料電池の原理

メタノール燃料電池の原理を図1に示す。左側が基本とな

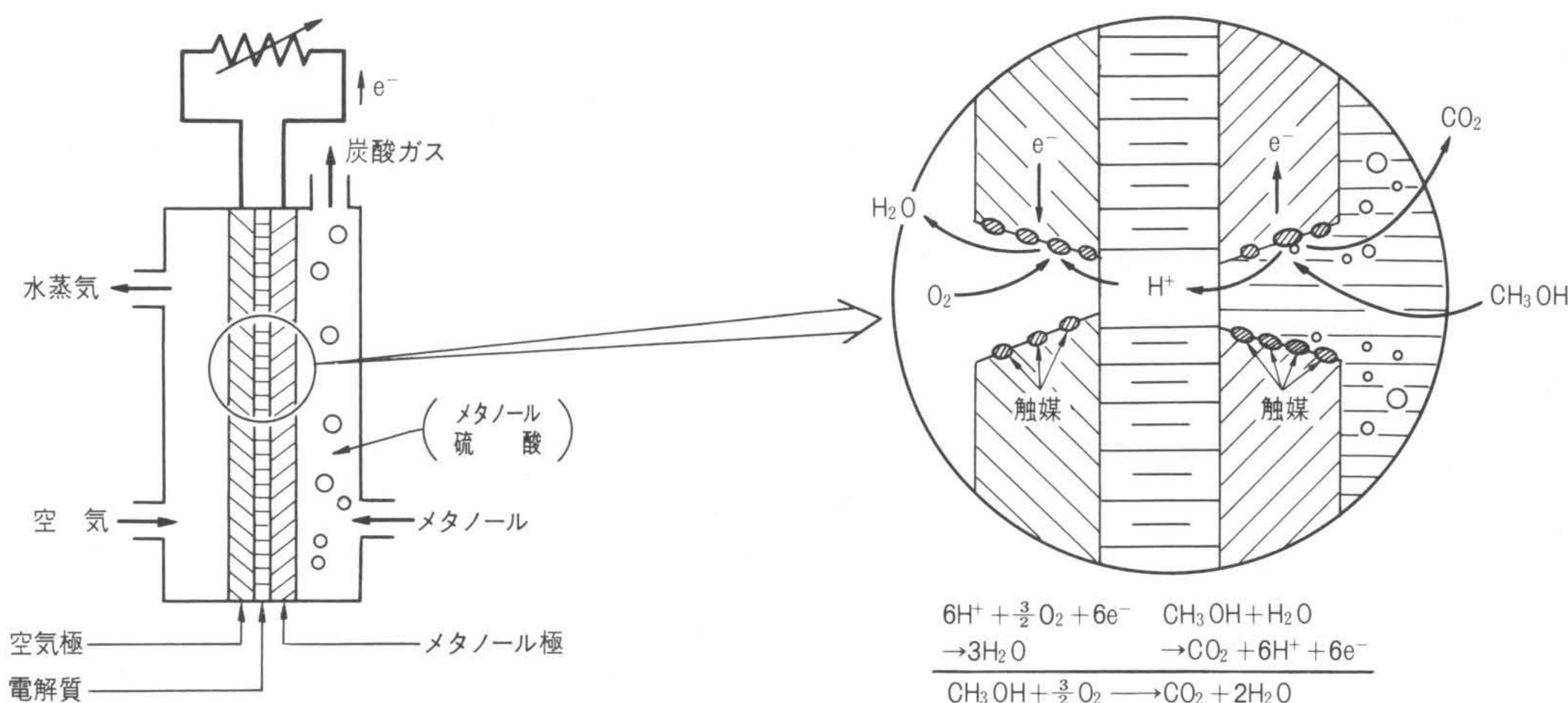


図1 メタノール燃料電池の原理 図の左側が基本単位となるセルの断面で、右側がその中央部の拡大図である。メタノールと空気中の酸素が反応して、水と炭酸ガスを生成し、このとき電力が発生する。

* 日立製作所日立研究所

** 日立製作所日立研究所 工学博士

*** 日立製作所中央研究所 工学博士

る単位電池の断面で、右側がその中央部の拡大図である。実際の燃料電池は、この単位電池を多数積層したものである。

単位電池は一对の電極、すなわち空気極とメタノール極から成る。両極間には、一般に電解質である硫酸と両極が電氣的に接触するのを防ぐための多孔性隔膜、例えばポリプロピレン不織布を入れる。ここでは多孔性隔膜に改良を加え、水素イオン導電性のイオン交換膜を採用している。空気極、メタノール極は、いずれも導電性の多孔質体であり、内部には小さな孔が縦横に空いている。これらの小孔の内表面上には、白金などの触媒を付けておく。具体的には、炭素粉末の表面に白金などを担持させ、ポリテトラフルオロエチレンなどを結着剤にして、多孔質炭素板上に塗布したものである。

図1では左側から空気を、右側からメタノールを供給している。空気中の酸素は、空気極内部の触媒上で電解質中の水素イオンと反応して水になり、生成した水は余分の空気によって水蒸気の形で外部へ排出される。この反応で電子を消費する。メタノールはメタノール極内部の触媒上で水と反応して、炭酸ガスと水素イオンになる。このとき電子を放出する。したがって、空気極は電子が欠乏した状態、メタノール極は電子が過剰な状態になり、外部回路を接続すると、その回路を通じてメタノール極から空気極へ電子が流れ、電力が得られる。この発電は空気とメタノールの供給が続くかぎり継続する。

メタノール燃料電池は、以上述べた反応過程から分かるとおり、安価なメタノールを燃料とし、炭酸ガスと水だけを排出するクリーンな発電装置であるため、開発されれば広い用途が期待できる。

3 電極の白金量低減

メタノール燃料電池の実用化に関して最も重要な課題は、触媒として用いている白金の使用量低減である。

従来からの電極作製法として、白金微粉末を結着剤とともに金網に塗布する方法がある。この方法で作った電極を用いてメタノール燃料電池を組み立て発電させたところ、白金使用量が出力1W当たり15gにもなり、価格面で成り立たないことが明白になった。そこで、白金塩の水溶液を還元して作った白金微粒子を炭素粉末上に担持させ、この粉末とポリテトラフルオロエチレン微粉末とを混合して、多孔質炭素板上に塗布する空気極作製法を開発した。製法の概略を図2に示す。この製法で特に重要なのは、白金塩を還元して白金にする段階である。これについては、白金溶液中にあらかじめ界面活性剤を加えておき、還元で生成する白金微粒子の二次凝集を防ぐコロイド分散還元法の技術を確認し、採用した。従来の還元法、及びコロイド分散還元法で調製した炭素粉末と白金微粒子の電子顕微鏡写真を図3に示す。同図の濃い黒色の部分が白金で、薄いねずみ色の部分が炭素粉末である。従来還元法では、白金が凝集して巨大粒子になっているのに対して、

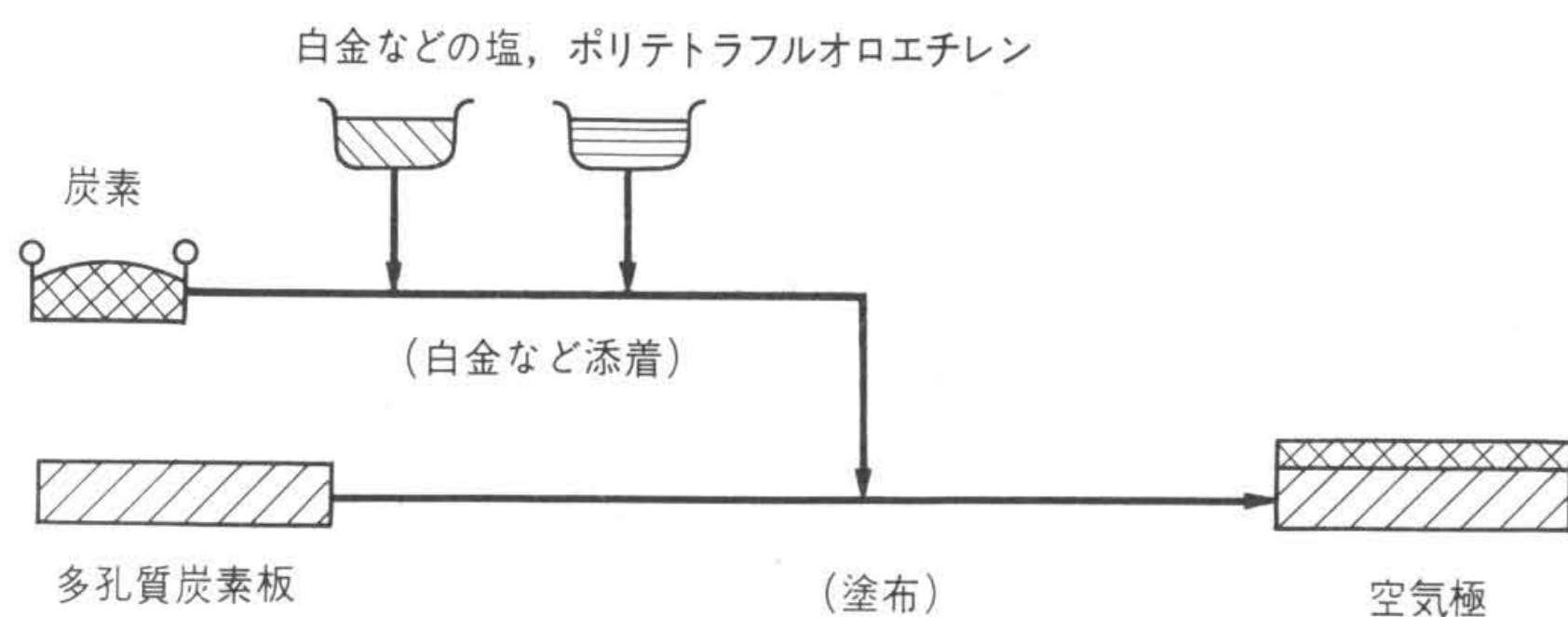
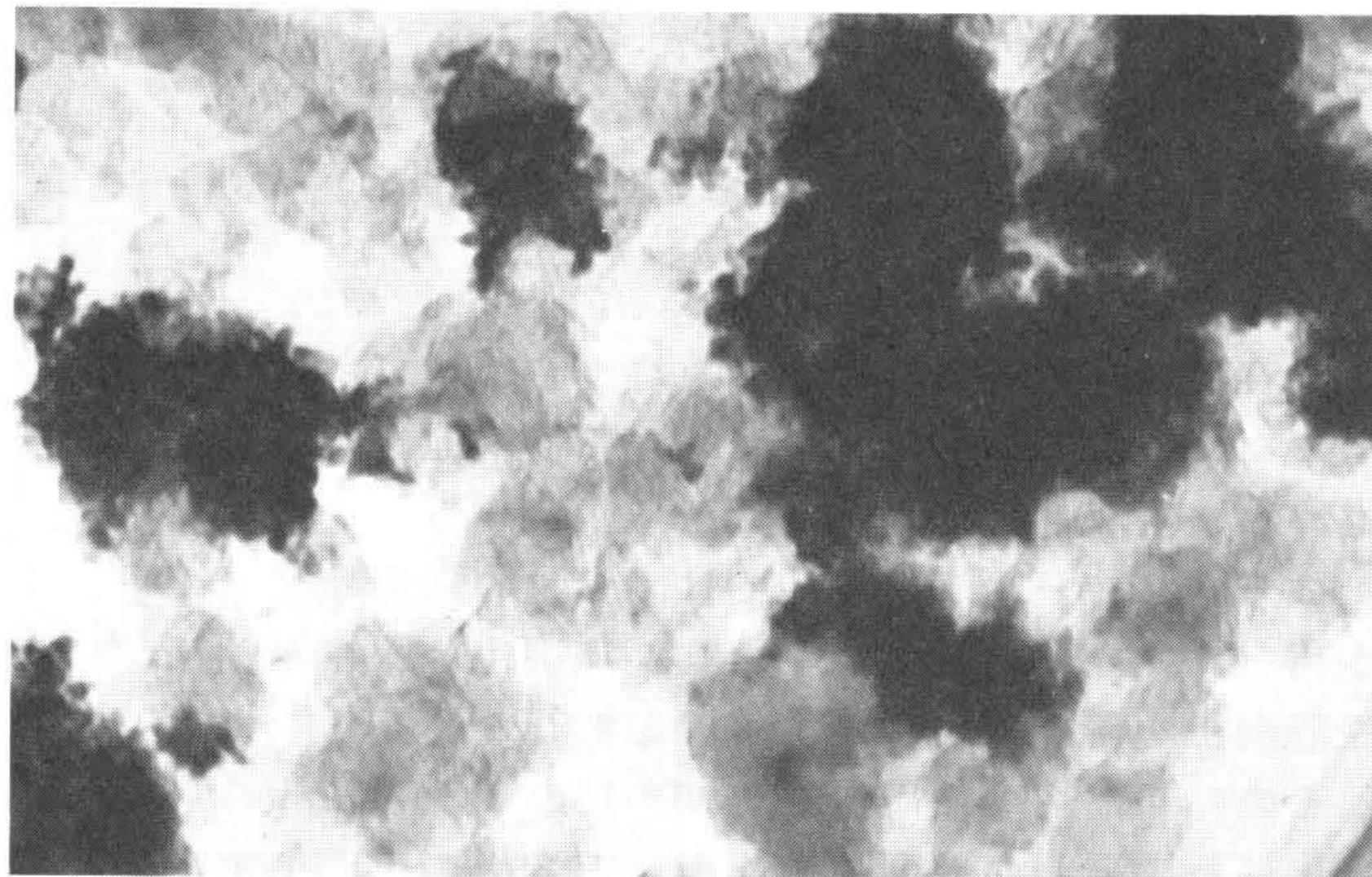
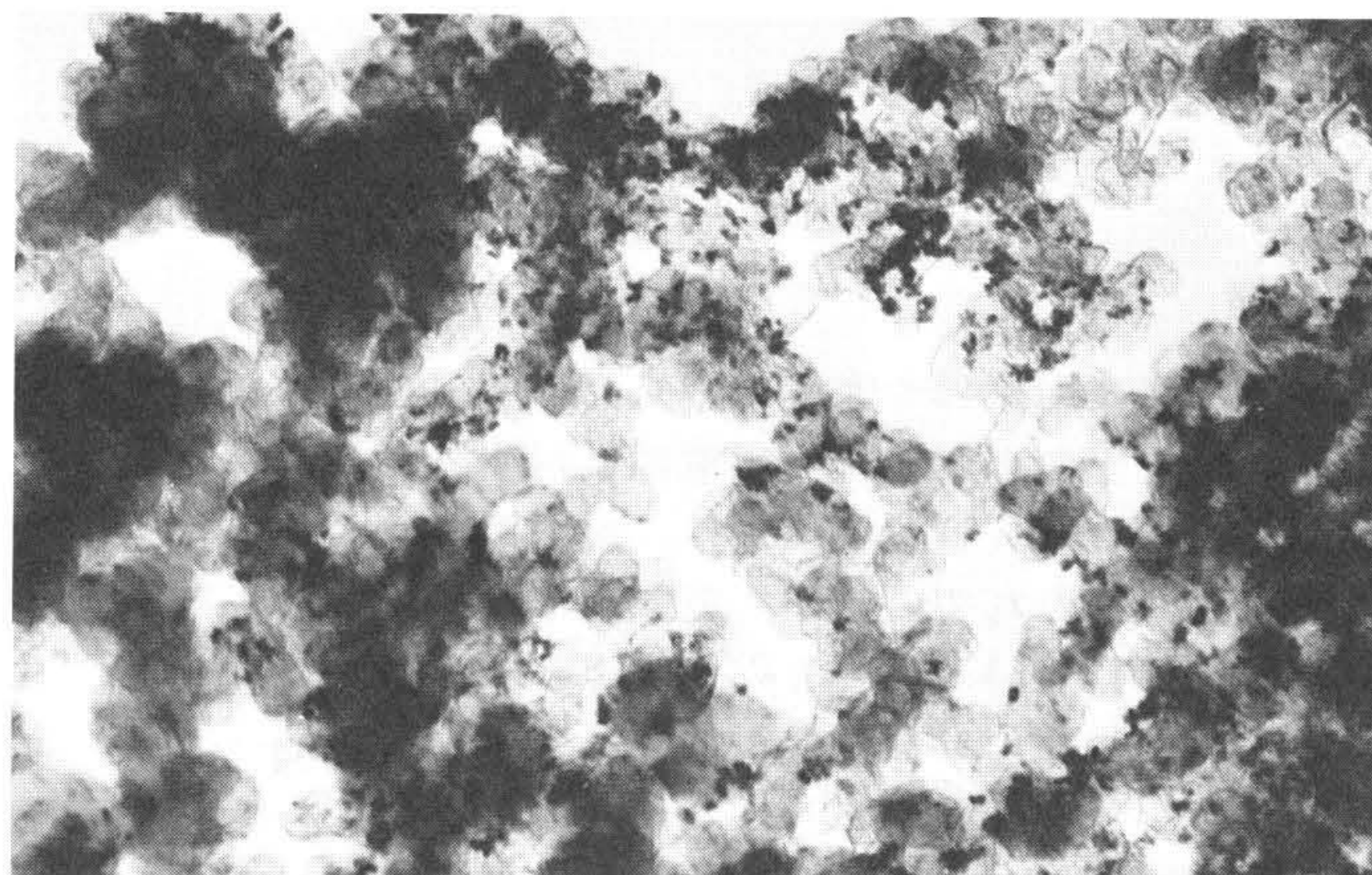


図2 空気極の作製法 白金塩からの白金を炭素粉末上に添着し、この粉末をポリテトラフルオロエチレンと混合して、多孔質炭素板上に塗布する。



(a) 従来還元法



(b) コロイド分散還元法

1,000 Å

図3 炭素-白金粉末の電子顕微鏡写真 従来還元法で作った白金とコロイド分散還元法で作った白金とを比較した写真である。黒色の濃い部分が白金であり、前者は凝集しているのに対して、後者は細かく分散している。

コロイド分散還元法では、白金は数十オングストローム程度の微細な粒子になって分散している。

このように白金を微細に分散させると、白金の単位重量当たりの表面積が増加し、触媒としての活性が増大するので、少ない白金量で高い性能が得られ、単位出力当たりの白金量(g/W)を減少させることができる。

メタノール極に関しては、白金に第二元素を添加することの効果調べた。その結果、白金にルテニウムを50原子%程度加えると、触媒としての活性が大幅に向上することを明らかにした。ルテニウム含有量と触媒活性との関係を図4に示す。同図中縦軸の活性は、メタノール極の電位(標準水素電極基準)が0.40Vのときの電流密度の平均値を、最高値を1.0にして相対的に示したものである。

メタノールの電気化学的酸化は、多くの中間反応を経て進行する。白金単独触媒の場合、メタノールからの中間生成物であるアルデヒド基と電解液中の水酸基との反応が律速過程になっていると考えられる。ルテニウムの存在下では、この反応が速やかに進行するために、全体としての活性が向上したと思われる。

以上の研究結果に基づいて空気極とメタノール極を作製し、単位電池を組み立てて、その特性を評価した。単位電池の電流密度-電圧特性を図5に示す。60mA/cm²の電流密度で0.40Vの電池電圧が得られた。白金使用量は両極共、見掛けの面積1cm²当たり3.6mgであり、単位出力当たりの白金使用量は、当初の値15g/Wの約1/5である0.3g/Wになっている。触媒調製

法の改良，炭素粉末担体の最適化などを図ることによって，今後更に白金量を低減できる見通しである。

白金量の低減と並行して，非白金系触媒の可能性についても検討した。500種を超える材料について，触媒としての特性を測定した結果，モリブデンを加えた炭化タングステンに，メタノールの電気化学的酸化を促進させる性質があること，及び〔モリブデン〕/〔モリブデン＋タングステン〕の値が0.1付近で，この活性が最も高いことを見いだした。現在はまだ白金-ルテニウム系触媒の数十分の一の活性であるが，調製法の最適化などで更に活性が向上するものと予想されるので，白金代替触媒として期待できる。

4 小形モデル電池の試作

実用化の可能性を検討するために，3種の小形モデル電池を試作した。これらを電池Ⅰ，Ⅱ，Ⅲとし，主な仕様を表1に示す。また，電池Ⅰの外観を図6に，その発電特性を図7に，電池Ⅱの外観及び内部を図8に，また電池Ⅲの外観を図9に示す。電池Ⅰは単位電池を5個並べたもので，上部に設けた小孔からメタノールを注入すると発電する。空気は自然対流で供給されるので，ポンプ，ブロワなどの付属機器は不要である。図7に示すように，各単位電池に1ml，合計5mlのメタノールを供給し続けることによって，安定な出力が得られる。

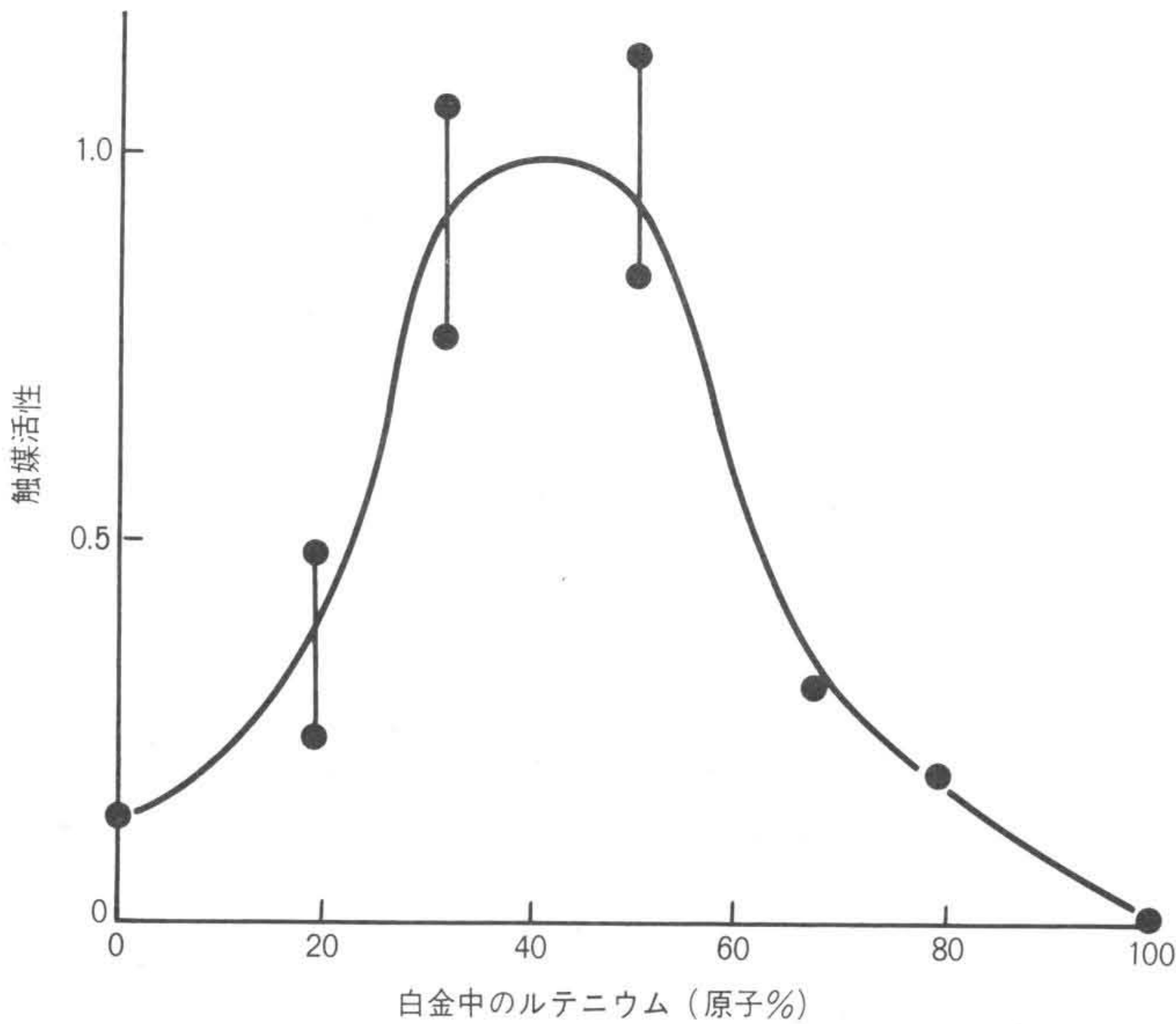


図4 ルテニウム含有量と触媒活性 白金中にルテニウムを加えると，触媒活性が向上する。ルテニウム量30～50％で活性が最高になる。

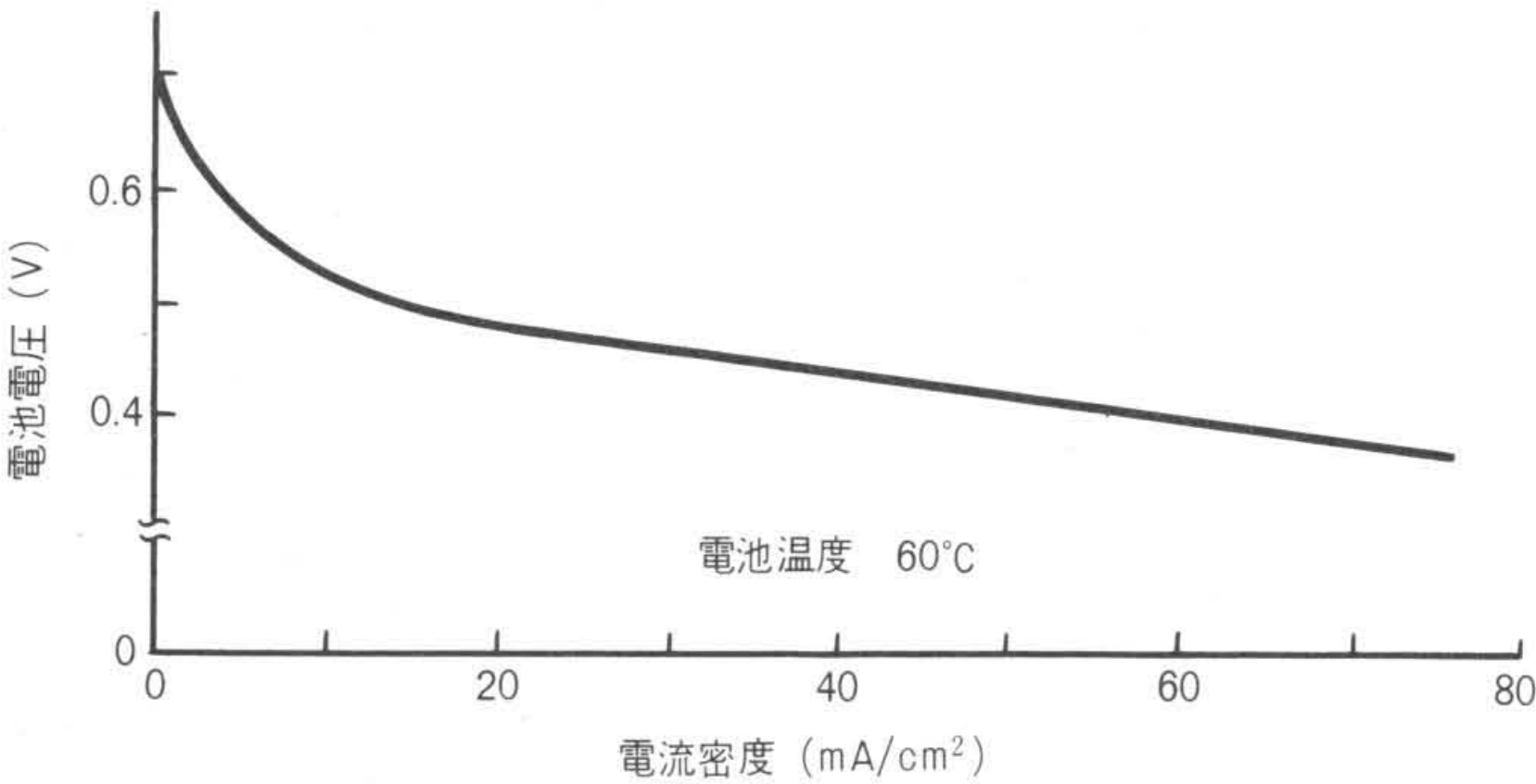


図5 単位電池の電流密度-電圧特性 研究結果を集約して作った電極を用いて単位電池を組み立て，特性を測定した結果である。電流密度60mA/cm²で0.40Vの電圧が得られている。

表1 試作小形モデル電池の主な仕様 試作した3種の小形モデル電池の主な仕様をまとめて示す。

項目	試作電池	電池Ⅰ	電池Ⅱ	電池Ⅲ
出力		4.5W	48W	3W
電圧		1.5V	12V	3V
単位電池数		5	30	10
電極		炭素-貴金属	金網-貴金属	炭素-貴金属
電極寸法		7cm×7cm	15cm×8cm	5.1cm×3.4cm
外形寸法		幅20×奥行12×高さ14(cm)	幅19.5×奥行12.7×高さ22.7(cm)	幅13×奥行5×高さ8(cm)
重量		1.5kg	6.3kg	450g
空気供給法		自然対流	ブロワで送風	ブロワで送風
メタノール供給法		上部から注入	ポンプで循環送液	上部から注入
メタノールワンチャージ運転時間		1.4h	10h	1.2h
備考		重量，寸法はディスプレイ用台も含む。	600mlのメタノールタンク内蔵	—

電池Ⅱは自動車用鉛蓄電池と同一寸法，形状にし，電圧も同じ12Vにした電池である。600mlのメタノールタンクを内蔵しており，1回のメタノール充填で出力48W，10時間の発電が可能である。電力量480Whは通常の鉛蓄電池の容量360Whの1.3倍である。しかも，メタノールを追加供給すれば継続使用できるので，長時間の充電操作が不要になる。重量も鉛蓄電池の半になった。

電池Ⅲは内部にマイクロブロワを内蔵しており，メタノール供給法は電池Ⅰと同じである。メタノールを注入するとブロワが回転し，定常状態に達する。

以上の3種の電池は，いずれも長時間安定な出力で運転することができ，家庭用電気品その他に用いる可搬電源としての実用化への技術的見通しを得ることができた。そこで次の

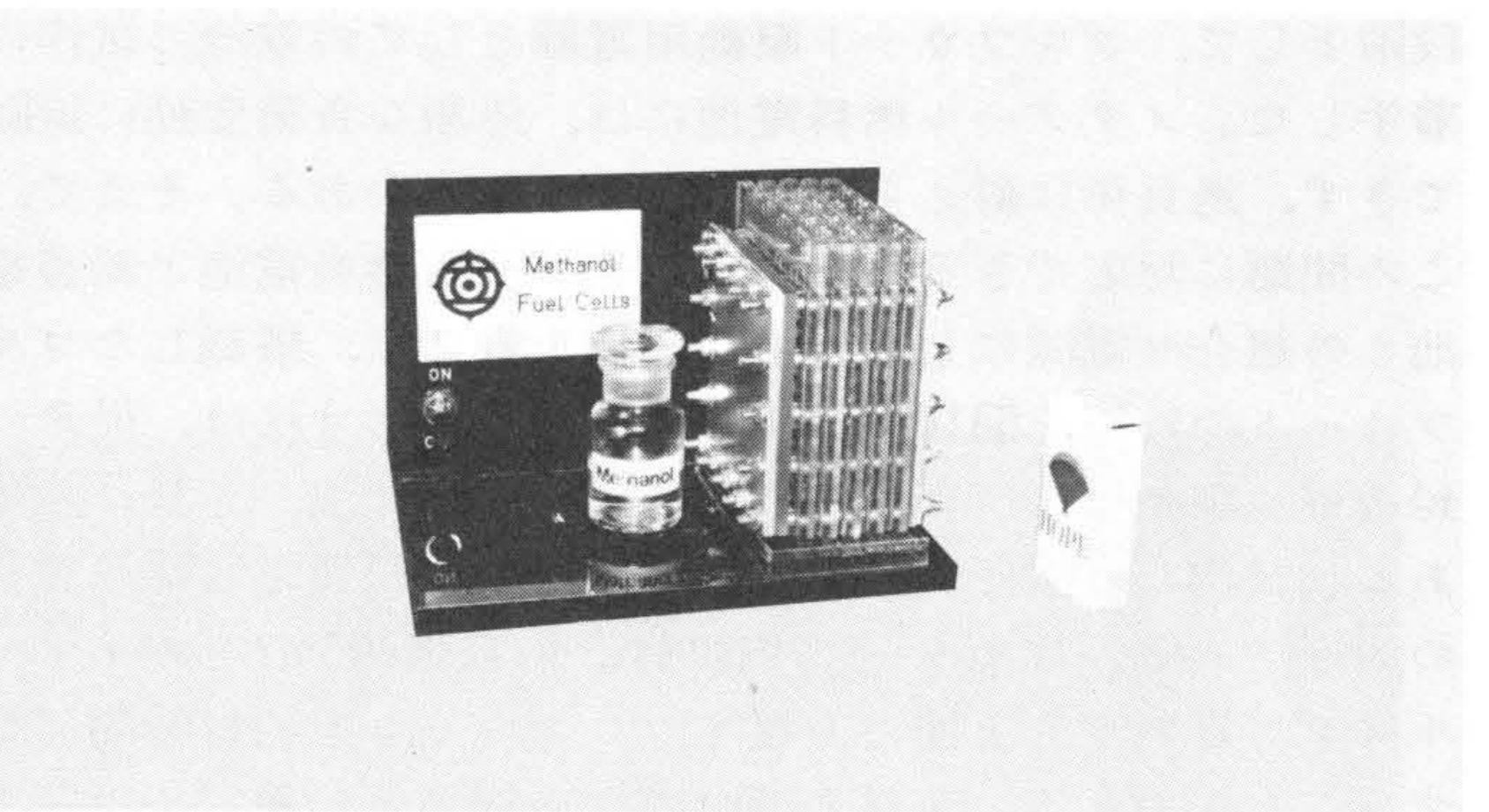


図6 電池Ⅰの外観 単位電池を5個並べて電氣的に直列に接続してある。単位電池の上部には小さな孔があり，そこからメタノールを注入すると発電する。

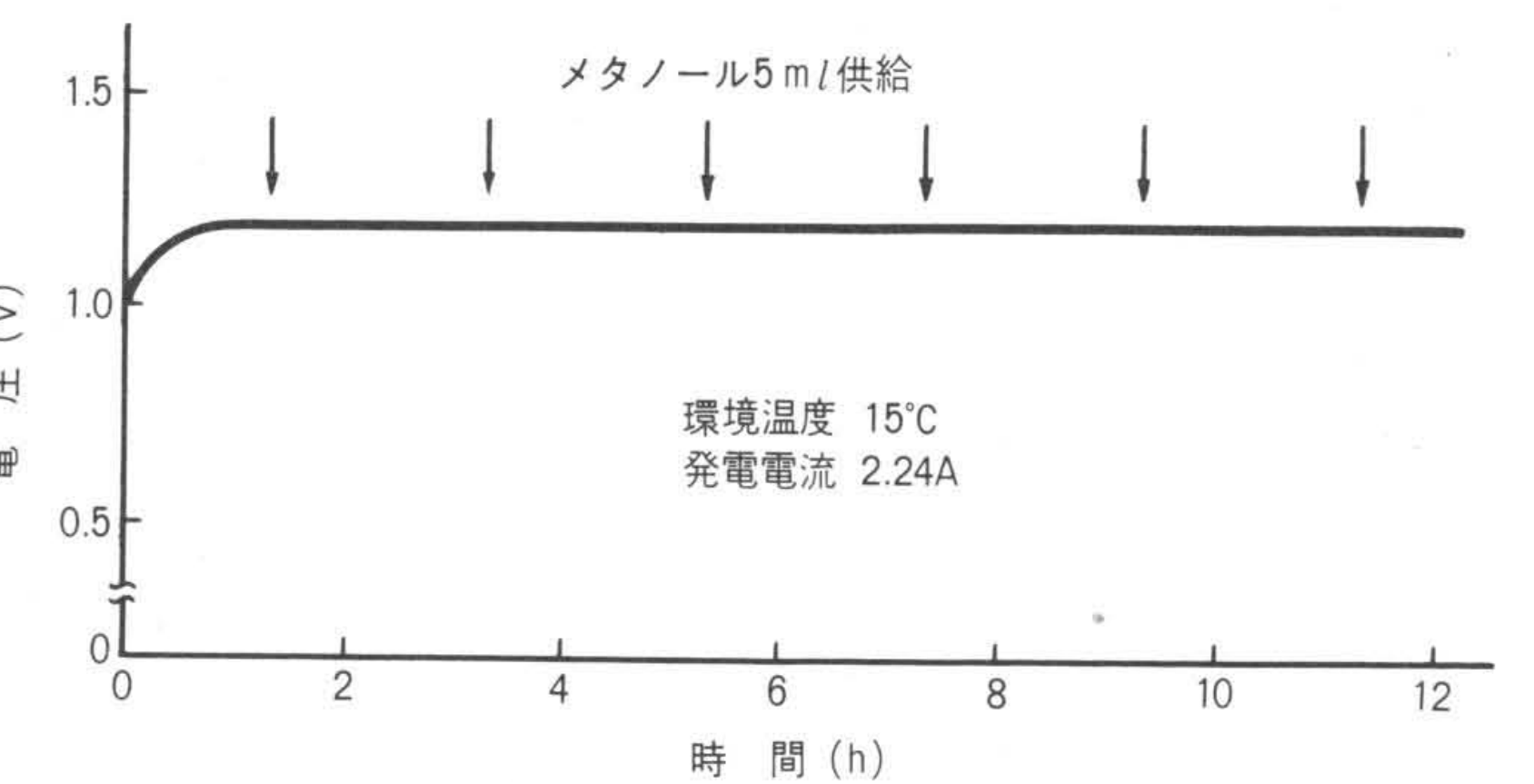


図7 電池Ⅰの発電特性 電池Ⅰを発電させたときの時間と電圧の関係を示す。各単位電池に1mlずつ合計5mlを間欠的に供給することによって，一定の出力が得られる。



図8 電池IIの外観及び内部 電池IIの外観と内部を示す。自動車用12V鉛蓄電池と同一寸法にしてあり、重量は約半である。内部写真の左側に見えるのが600ml入りメタノールタンクである。

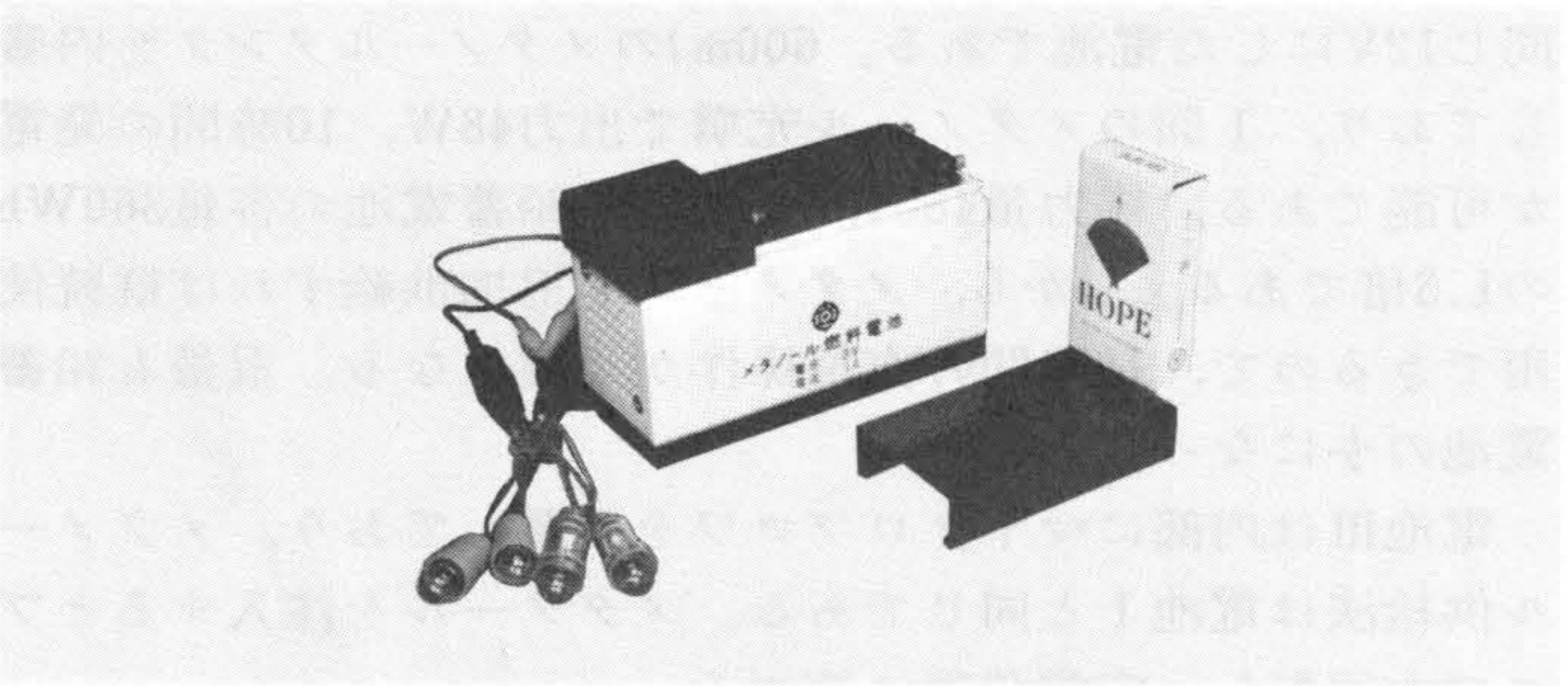


図9 電池IIIの外観 電池IIIの上ぶたをスライドさせて、内部が見えるようにした写真である。右側の黒色の部分が電池本体で、左側にはマイクロプロワが内蔵されている。

段階として、ゴルフカート駆動用電源としての電池の試作に着手した。メタノール燃料電池には、急激な負荷変動に追従できず、過負荷に耐えられないという欠点がある。そこで、この問題に対応できるように、メタノール燃料電池と鉛蓄電池との組合せ電源にした。主な仕様を表2に、搭載したゴルフカートの外観を図10に示す。電源部の外形寸法は、従来の鉛蓄電池駆動ゴルフカートの電源部と同一寸法、形状にしてある。試作した電源の重量17kgは、従来の鉛蓄電池電源重量の約半である。電源ケース内には、内容積800mlのメタノールタンクがあり、1回の充填でゴルフカートを約11時間運転することができる。定常走行時は燃料電池と鉛蓄電池の双方から出力をとり、過負荷分は鉛蓄電池が負担し、停止時にはメタノール燃料電池で鉛蓄電池を充電する。

表2 ゴルフカート用組合せ電源の主な仕様 メタノール燃料電池と鉛蓄電池とを組み合わせた電源の仕様である。充電のために、メタノール燃料電池の電圧を高くしている。電源としての寸法は、既存ゴルフカート用電源と同一にした。

項 目		仕 様
メ タ ノ ー ル 燃 料 電 池	出 力	52W
	電 圧	13V
	単 位 電 池 数	38
	電 極 寸 法	6.0cm×11.0cm
	電 池 本 体 寸 法	幅19.6×奥行19.0×高さ16.0(cm)
	電 池 本 体 重 量	6 kg
鉛 蓄 電 池	容 量	27Ah
	電 圧	12V
	電 池 本 体 寸 法	幅18.7×奥行12.7×高さ22.7(cm)
電 源	本 体 寸 法	幅41.0×奥行18.0×高さ23.5(cm)
	重 量	17kg



図10 メタノール燃料電池を電源とするゴルフカート 中央部下段に電源を置いている。向かって左側がメタノール燃料電池で、右側が鉛蓄電池である。

この試作電源を搭載したゴルフカートを実際に走行させたところ、従来の鉛蓄電池単独搭載のカートに劣らず使える見通しを得た。今後、取扱い性の向上とコストの低減を目標にして、いっそうの改良を加え、可搬移動電源として広範な用途への適用を実現したいと考える。

5 結 言

メタノール燃料電池の開発を目的として、白金使用量の低減及び小形電池の試作と評価を実施し、以下の結論を得た。
(1) コロイド分散還元法で、白金を炭素粉末上に微細に分散できる。また、メタノール極の触媒としては、白金単独よりも白金-ルテニウムが適する。
(2) 上記(1)の技術などを用いることによって、単位出力当たりの白金使用量を、当初の15g/Wから0.3g/Wに低減した。
(3) 3種の小形モデル電池及びゴルフカート駆動用のメタノール燃料電池・鉛蓄電池組合せ電源を試作し、この電源の可搬移動用としての実用化への技術的見通しを得た。

今後は、取扱い性の向上とコスト低減に主力を置いて開発を継続し、各種用途への早期適用を図る予定である。

本開発で用いたゴルフカートに関しては、新神戸電機株式会社技術開発部の宮下隆雄部長に多大の御協力をいただいた。ここに感謝の意を表わす次第である。

なお本開発の一部は、通商産業省工業技術院の新発電技術実用化開発費補助金で実施されたものである。

参考文献

1) 波多野, 外: ヒドラジン-空気燃料電池の開発, 日立評論, 56, 5, 427~432(昭46-5)
2) G.Ciprios: The Methanol-Air Fuel Cell Battery: Proc. Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, 1, 9 (1966)
3) K.J.Cathro, et al.: Acid Fuel Cell Batteries Using Soluble Fuels II, Methanol-Air System: Energy Conversion, 11, 143(1971)
4) M.R.Andrew, et al.: The Characterization of Pt/Sn Catalyst for the Electrochemical Oxidation of Methanol: J.Appl.Electrochem. 6, 99(1976)