「燃焼電池とイオン交換」小特集

携帯用小型燃料電池の開発

大図秀行

梯東芝

〒212-8582 川崎市幸区小向東芝町 1

(受理日：2004 年 3 月 19 日)

要 旨

車載用、定置用を中心に開発が進められている燃料電池を小型化し携帯機器用の長時間電源に適用しようとする開発が活発に進められている。燃料電池のタイプとしては、エネルギー貯蔵密度が高いメタノールを燃料として用い、直接発電する DMFC (Direct Methanol Fuel Cell) が有力な候補として挙げられている。ここでは、携帯機器用に開発を進めている DMFC の基本的な原理、構成及び開発動向について紹介する。

1. はじめに

携帯電話、モバイル PC、PDA など情報用携帯機器の広範な普及には目を見張るものがあり、情報サービスの拡大と相まって情報のネットワーク化が加速されている。最近の携帯用情報機器では、画面の大型化、高精細化或いはカメラ機能が標準的に装備されるなど、機能面での進化も著しく、電源には小型で高容量の充電電池が標準的に使われている。充電電池の中でも携帯用情報機器には、リチウムイオン電池のような極めて高容量の電池が多く使用されるようになってきたが、さらに高容量化を目指して燃料電池を携帯用途へ適用する検討がなされている。燃料電池は、燃料を外部から供給し電気を取り出す一種の発電機であり、反応の活物質が通常の電池と違って外部にあることに特徴がある。従って、燃料を供給しさえすれば連続的に給電することが可能であり、小さな容器に入った燃料カートリッジを持っていれば、充電の手間無しに長時間電子機器を使用できるというメリットがある。

ここでは、携帯機器用小型燃料の開発状況について概説する。

2. 携帯用燃料電池の構成と分類

小型燃料電池の基本的な反応を Fig. 1 に示した。燃料極側に水素或いはメタノール水溶液、空気極側に空気を供給することにより、連続的に電気を取り出すことができる。電極触媒として燃料極側では Pt/Ru、酸化剤側では Pt の数 nm の微粒子を数 10~100 nm のカーボン粒子上に担持させた担持触媒が主に使用されている (Fig. 2)。担持触媒はプロトン導電膜と同成分のモノマーと混合されスラリー化した状態でプロトン導電膜 (電解質膜) と密着

する。触媒はプロトンの生成および還元の役割を果たし、モノマー及び電解質膜はプロトンの受け渡しの機能を果たす。燃料極、電解質膜、空気極の組み合わせを MEA (membrane electrode assembly) と呼び、上下に燃料および空気を供給するためのセパレーターで挟み込んだ積層体をセルと呼ぶ (Fig. 3)。セル電圧は開路状態で 1.2 V 程度であるので、所定の電圧にするには複数のセルを直列に繋ぐ構成にする必要がある。また、電流を大きくするには電極面積を広げればよい。通常、発電スタックと呼ばれる構造は、両面に流路を形成されたセパレーターを介してセルを縦方向に積み重ねる構成となるが、薄い平面型の形状を必要とする場合には、平面的にセルを並べることも可能である。

直接メタノール溶液を燃料極上で反応させる直接メタノール形燃料電池 (DMFC: Direct Methanol Fuel Cell) の理論効率と取り出し可能な電圧を Fig. 4 に、エネルギー収支の関係を Fig. 5 に示す。DMFC の理論変換効率は 97% であり原理的には極めて電氣的な変換効率の高い発電システムである。但し、実際の発電効率はメタノールによる触媒活性の低下およびメタノールクロスオーバー*発生による燃料利用効率の低下により、十分な効率を得られないのが現状であり、高い効率を得るには触媒及び電解質膜の改良が必要である。

小型燃料電池のユニット構成の概要を Fig. 6 に示す。基本的な構成は燃料と発電スタック、燃料或いは空気を供

* メタノールクロスオーバー：燃料極に供給したメタノール水溶液が反応せずに直接電解質膜を透過し、性能低下の原因となる現象で特にメタノール濃度が高いほど顕著にあらわれる

Fig. 1 Operation principle of PEFC and DMFC.

Fig. 2 Carbon supported catalyst (Pt, Pt/Ru).

Fig. 4 Theoretical and practical efficiency of DMFC.

Fig. 3 Stack structure of fuel cell.

Fig. 5 Energy balance of DMFC.

給するための燃料供給系および制御系から構成されている。小型燃料電池の場合、これら全ての構成を組み込んだユニットを、使用する機器のサイズに見合った大きさまで

小型化する必要がある。小型化のポイントは燃料、スタックとそれ以外の補器部各々を小型化することが重要である。

Fig. 7 に燃料の持つエネルギー貯蔵密度を容器込みの状態と比較した図を示す。エネルギー貯蔵密度的には、常温・常圧で液体状態である高濃度のメタノールが最も高い。水素に関しては容器がかさばる分エネルギー貯蔵密度的にはロスが大きい。現状では加圧ボンベ或いは水素吸蔵

Fig. 6 Basic construction of fuel cell generation unit.

Fig. 7 Energy density of H₂/methanol with fuel tank.

Fig. 8 Classification of small fuel cells.

合金による供給が主流となっている。従って、メタノールを燃料とする場合には、高濃度のメタノールを燃料として使えるような工夫が必要である。一方、水素を燃料として使用するには高密度充填できる可能性のある新材料の開発、或いはコンパクトな水素発生器を開発する必要がある。

小型燃料電池の燃料部分をコンパクト化するという観点から、幾つかのアプローチが提案されており、それらを分類すると大きく5種類のタイプになる (Fig. 8)。最も、シンプルな構成は水素を加圧ボンベ或いは水素吸蔵合金から直接供給する方法である。燃料部分のコンパクト化には

課題を残すが、水素を燃料とすることで比較的高い出力密度が得やすい上に、補器を削減できるといったメリットがある。ボンベ等で直接水素を供給する以外の、水素を発生するタイプとしては、ホウ酸水素ナトリウム等の水素化物を使うタイプ、或いは超小型のリフォーマーを用いてメタノール、エタノール、ジメチルエーテル等を改質し水素源として用いるタイプが提案されている。これら、水素を燃料として用いるタイプは水素発生系を如何にコンパクトにまとめられるかがポイントとなるが、出力密度の点では直接メタノールを使うタイプよりも有利となるためスタック部分の小型化が期待できる。

3. DMFC タイプの携帯用燃料電池

改質器を用いずに、直接メタノール溶液を燃料極上で反応させる直接メタノール形燃料電池では、①燃料部の容積を小さくするために高濃度の燃料を使用する、②電源ユニットに仕める割合が大きい発電部を小型化するために出力密度を向上するの2点が、コンパクト化を達成する上で重要なポイントになる。DMFCのタイプとしては、比較的高濃度の燃料をポンプ等を用いずに毛細管力などを利用して直接セル内に導入し、燃料極側の反応を生じさせる浸透型のタイプと、薄めた状態のメタノール水溶液をポンプ等で供給する送液型のタイプがある。

浸透型の DMFC セルを Fig. 9 に示した。この浸透型のセルでは、上面に設けられた孔から自発的に空気を取り込むことにより発電することが出来る。ポンプ等の補器のいらないシンプルな薄型のセル構成がとれるが、ある程度出力を要する機器を駆動させるためには出力密度を向上することが課題である。出力密度の向上には触媒特にアノード触媒の活性向上とメタノールクロスオーバーの抑制が重要なポイントである。筆者らは、電解質膜のメタノール透過性を抑制する手段を幾つか提案している。Nafion 膜を PBI (Polyvinylimidazole) 溶液中に含浸し化学的な吸着現象を利用してメタノールの透過を抑制する方法¹⁾、及び電子線 (EB: Electron Beam) を表面層に照射し物理的に Nafion 表面の細孔を微細化することにより、バリアー層を形成し透過を抑制する方法である²⁾。電子線照射によるメタノール透過抑制の模式的な反応機構を Fig. 10 に示した。IR の測定結果からは、Nafion 表面への電子ビームの照射により側鎖構造 $(-\text{OCF}_2-\text{C}(\text{CF}_3)-\text{F}-)_n-\text{OCF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_3\text{H}$ が分解し CO_2H 基が生成することを確認している。生成した CO_2H 基が $-\text{SO}_3^-$ 基と置換することにより導電性を司るイオンパスが保持される。制御された雰囲気下で Nafion 表面に電子線を照射することにより、表面の細孔を微細化しクロスオーバーを抑制するとともに、導電性を維持できる構造に改質することができる。

次に、送液型の DMFC として、PC に直結した DMFC ユニートを Fig. 11 に示す。内蔵されたスタックの出力は平均 12 W、最大 20 W である。また、燃料カートリッジ

の交換のみで、連続使用が可能となるため、従来のリチウムイオン電池のような充電時間が不要となる。

燃料供給システム（希釈循環システム）：燃料としては高濃度燃料が使用でき、燃料カートリッジを小型化できる希釈循環システムを採用した。これは、発電反応で生成する水を利用して、カートリッジ内の高濃度メタノールを発電に適した濃度に希釈するというシステムである。高濃度のメタノールを直接発電部に供給すると効率が悪く、十分な性能が得られないが、このシステムにより、燃料を最適な濃度である3～6%に自動調整することで、十分な性能を得ることができる。燃料循環システムの構成を Fig. 12 に示す。この循環システムではスタックを一度通過して薄められた排出燃料にカートリッジから供給される濃い燃料とカソード側で生成する水を調整して加えることによりク

Fig. 9 Self-breathing type DMFC (Toshiba).

Fig. 10 Reduction of methanol permeability by surface modification.

ロスオーバーで失われる燃料以外は全て有効に利用できるというメリットがある。さらに、高濃度燃料が使用できることにより、燃料カートリッジを小型化できるというメリットもある。濃度に比例して体積エネルギー密度が上がるため、3～6%の燃料を蓄える場合に比べて、燃料カートリッジを10分の1以下の体積にすることが可能である。

このような燃料供給系の工夫以外にも、システムの制御系、マイクロポンプなどの技術が組み込まれPCを直接駆動するタイプの電源システムに纏め上げている。

4. おわりに

携帯用燃料電池はポータブル、モバイル機器の長時間使用の要望に応える一つの solution であると考えられる。現在、携帯機器用小型燃料電池の開発は国内外で活発に進められている。

技術的には、効率を高め、コンパクト化した上で低コスト化を計るといった段階であり、特に DMFC ではクロスオーバーを実運転環境下で抑制するという、電解質膜、電極を中心とした MEA 技術の開発が重要である。

さらに実現・普及に向けては、技術的な課題に加えて、消耗品である燃料カートリッジを標準化し、購入しやすいルートを確認するといった流通上のインフラストラクチャーを整えることも重要な課題である。また、燃料および燃料カートリッジに関しては供給、安全性に対するルール

Fig. 12 Construction of liquid feed DMFC Unit.

Fig. 11 Liquid feed type DMFC (Toshiba).

作りを関係する官・学・民間で連携，協力して十分に検討しコンセンサスを得る必要がある。

燃料電池を応用した新しい電源システムを提供することで電池切れを意識しないシームレスなモバイル環境を創り出せる事を期待したい。

引用文献

- 1) L. J. Hobson, Y. Nakano, H. Ozu and S. Hayase, *J. Power Sources*, **104**, 79 (2002).
- 2) L. J. Hobson, H. Ozu, M. Yamaguchi, M. Muramatsu and S. Hayase, *J. Mater. Chem*, **12**, 1650 (2002).

Reviews—Fuel cell and ion-exchange

Development of Small Size Fuel Cell for Portable Electrical Devices

Hideyuki OHZU

Toshiba Corporation,
1, Komukai-Toshiba-cho, Saiwai-ku, Kawasaki, 212-8582

(Received March 19, 2004)

Abstract

Small size fuel cell units for driving portable electrical devices were rapidly developed recently. This report is dealing with recent trend of small size fuel cell.