モバイル機器用ダイレクトメタノール形燃料電池

Direct Methanol Fuel Cells for Mobile Applications

内 藤 勝 之*
Katsuyuki NAITO

Key Words: DMFC, PC, Battery, Catalyst, LIB

1. 緒 言

ノート PC、携帯電話、携帯オーディオプレーヤー、携帯ゲーム機、小型プロジェクターなどモバイル機器の高機能化はとどまることをしらず、これらを長時間使用したいというニーズはますます増えている。省電力化が進んできてはいるが、ニーズに応えるためには搭載する電源容量の増大が必要である。現在、モバイル機器用の二次電源としてはリチウムバッテリー（LIB）が広く使用されている。LIB の容量を飛躍的に増大させることは正極材料、負極材料、電解液等の新材料の開発が必要であり、安全性の確保も含めて技術的な困難性が高い。

メタノール（CH₃OH）を燃料として、改質により水素を取り出すことなく、直接電気化学的に発電するダイレクトメタノール形燃料電池（DMFC：Direct Methanol Fuel Cell）はメタノールのエネルギー密度が高く機器の小型化に適していること、液体燃料として扱いやすく持ち運びが容易であること、燃料を継ぎ足して継続的に機器の使用が可能であることなどからモバイル機器用の新しい電源として注目を集めている¹⁾。

本稿では DMFC の原理と特徴、東芝の開発状況について紹介し、他機関の DMFC 開発状況、DMFC 以外の方式の状況についても簡単に紹介する^{2,3)}。

2. DMFC の原理

DMFC の原理を図 1 に示した。DMFC の発電部は膜電極複合体（MEA：Membrane Electrode Assembly）と呼ばれ、電解質膜とその両側の触媒層、ガス拡散電極（GDL：Gas Diffusion Layer）からなる。アノード触媒（通常は PtRu 合金触媒）上ではメタノール（CH₃OH）と水（H₂O）が反応して二酸化炭素（CO₂）とプロトン（H⁺）と電子（e⁻）ができる（式 1）。プロトンは電解質膜を通過してカソード触媒（通常は Pt）上で酸素（O₂）と外部回路を流れた電子と反応し、水が生成する（式 2）。全体としては 1 分子のメタノールと 1.5

Fig.1 Electric power generation principle of DMFC

分子の酸素から 1 分子の二酸化炭素と 2 分子の水が生成する（式 3）。DMFC はメタノールと酸素を供給し、水と二酸化炭素を排出し、熱も発生する。

電解質膜としては通常固体高分子電解質膜が用いられるが、液体電解質なども用いることができる。

DMFC はそのシステム構成からアクティブ型とパッシブ型に大きく分かれる。図 2 にその概略を示した。アクティブ型はセルを何層も重ねたスタックを有し、補器を用いた機構（燃料供給、燃料循環、空気供給、水回収、冷却等）で運転制御を行う。一方パッシブ型は機構を用いず、燃料も空気も自然対流や濃度拡散等で行う方式である。アクティブ型は多少大きくなるが高出力が得られ、ノート PC などの電源として、また出力は小さいがパッシブ型は小型化に適し、携帯電話などの電源に向いている。アクティブとパッシブ型の中間の構成も考えられ、用途によりシス

*株式会社東芝研究開発センター（〒 212-8582 川崎市幸区小向東芝町 1）

Corporate Research & Development Center, Toshiba Corporation (1 Komukai-Toshiba-cho, Saiwai-ku, Kawasaki, 212-8582, Japan)

Fig.2 System difference between active and passive type DMFCs

テム構成は異なる。

DMFC は機器の初期駆動時など瞬間的に大電流が必要な場合には小さな容量の LIB やコンデンサなどと組み合わせたハイブリッドシステムも用いられる。

3. DMFC の特徴と課題

モバイル機器用電源として DMFC の特徴は、水素と比べてメタノールの理論エネルギー密度が 6.1 kWh/kg と極めて高いことである（図 3）。また燃料を継ぎ足せば充電することなしにすぐに発電できる。LIB の充電には充電器と AC 電源（コンセント）が必要であるが、DMFC の場合は燃料を携帯すれば場所の制約なくどこでも充填が可能である。

DMFC の理論電圧は 1.2 V であるが触媒反応の過電圧、原料の拡散抵抗、電気抵抗、燃料メタノールが反応せずにアノードからカソードへ透過・酸化されるメタノールクロスオーバー等のために実際の電圧は半分以下に低下する（図 11 参照）。このため、電圧を所望の値まで上げるためにはセルを積層したり、DC-DC（直流—直流）コンバーターで昇圧して用いる。

DMFC のエネルギー変換効率は通常 20 ～ 30% であり、燃料のエネルギー密度は 1.2 ～ 1.8 kWh/kg 程度になる。LIB はエネルギー密度が高い円筒形でも 0.2 kWh/kg 程度であり、それと比較するとかなり大きい。

LIB は蓄積されるエネルギー量が重量とほぼ比例するのに対し、DMFC は発電部が必要であるため図 4 で模式的に示すように少ない重量領域では LIB と比較するとエネルギー密度は小さくなる。大きな重量では DMFC の方がエネルギー密度は大きくなる。両者の交差するポイントが重要であり、DMFC を実用化するためにはその交差ポイントをできるだけ低い重量のところに持ってくる必要がある。そのためには所望の出力を与える発電部をできるだけ小さく軽くすることである。

発電部を小さくすると放熱が困難になるため、冷却効率の改善や発電効率を上げる必要がある。発電効率を上げるには、活性の高い触媒、抵抗の少ない膜、メタノールクロスオーバーを小さくすることが有効であり、材料開発が必要である。

Fig.3 Energy capacity of methanol and hydrogen (including containers)

Fig.4 Relations between weight and operation time for LIB and for DMFC

電解質膜には通常フッ素系のプロトン伝導性膜が用いられているが、メタノールクロスオーバーが高いことが課題である。これを改善するために炭化水素系のプロトン伝導性膜や、無機混合膜等が開発されているが、プロトン伝導性が一般的に低くなり、抵抗が上がってしまうことが課題である⁴⁾。

小型化のためには、ポンプ等の補器を小さくすることも必要である。補器の小型化は補器の駆動に必要な電力を抑え、発電効率を上げるにも有効である。

また燃料としてできるだけ高濃度のメタノールを使用することが、機器全体の小型軽量化に必要である。

DMFC の技術的な課題としては、寿命や安全性確保も必要である。寿命に関しては触媒粒子の増大による活性表面積の減少、触媒金属の溶け出し、カソードでの水詰まり

Fig. 5 World first direct-coupled DMFC to notebook PC

Fig.7 World smallest DMFC certified by Guinness World Record

Fig.6 DMFC inside notebook PC

による酸素供給不足、電解質膜の劣化、膜はがれによる抵抗増大等があり、これらの抑制が必要である。国際電気標準会議 (IEC: International Electrotechnical Commission) で DMFC 機器に対する種々の安全基準が発効見込みであり、それらを満たすことが必要である⁵⁾。

実用化に対しての大きな課題はコストである。モバイル用機器では電源にかけられるコストには制限がある。量産化により一般に部材コストは下げられるが、当初は LIB に比べて高くなると予想され、DMFC のメリットがどこまでユーザーに認められるかが鍵となる。現状 DMFC では水素を燃料とする固体高分子形燃料電池 PEFC と比較すると白金触媒を単位面積当り一桁ほど多量に用いている。これはメタノールの反応性が低いことに由来している。白金触媒は量産化によるコスト低減は難しく、省白金化が可能な触媒開発が必要である。一方、白金自体が無くなるわけではないので、回収が可能であり、リサイクルでは量産効果が期待できる。

最近、高価な白金を用いないカーボンアロイ⁶⁾や酸化物系⁷⁾の新しい触媒開発が盛んに行われている。現状では PEFC のカソード触媒を主なターゲットとしているが、その成果が将来 DMFC にも応用されることが期待される。

Fig.8 Battery charger for mobile phone

4. 東芝の開発状況

当社ではノート PC 用 (アクティブ型) とより小型の携帯機器用 (パッシブ型) の DMFC の開発を進めている。2002 年には PDA 向けのアクティブ型 DMFC を開発。2003 年には図 5 で示した小型ノート PC の LIB ポートに直接接続できるプロト機を試作し、2006 年にはノート PC にドッキングするタイプで、より長時間駆動できるプロト機を試作した。図 6 は 2007 年に試作したノート PC 一体型の試作機である。ここではナノ構造制御により高出力な MEA を開発し、さらに、燃料となるメタノールと水、また発電時に排出される水と二酸化炭素の流れ制御を工夫することにより、従来必要とされた補器を一部省略して小型化した。

パッシブ型に関しては、サイズが 22 (幅) × 56 (長さ) × 4.6 (厚み) mm、重さ 8.5 g の DMFC を 2005 年に試作し、2006 年のギネスブックに世界最小と登録された (図 7)。図 8 はサイズが 55 (幅) × 120 (長さ) × 25 (厚み) mm の携帯電話用の充電器である。一回の燃料充填で約 2 回、携帯電話

を充電できる。最近では 2008 年の Mobile World Congress で DMFC を搭載して薄さ 17.5 mm を実現した携帯電話試作機を展示した。LIB とのハイブリッドであり、DMFC は LIB の充電に用いられる。間欠的に使用、適宜燃料供給することによりコンセントからの充電無しに連続的に使用することが可能である（図 9）。この場合には DMFC の出力は常に一定である。また 2009 年の Mobile World Congress ではスマートフォン背面に取り付け可能な DMFC 試作機を展示した（図 10）。パッシブ型では純メタノールを燃料として使用できる MEA を開発し、小型化を実現した。

パッシブ型の小型携帯機器の燃料供給には図 9 で示す共通のカートリッジ（容器専用メーカーとの共同開発試作品）を用いることができる。このカートリッジは内容量が 50 cc で安全性規格に適合させるために、材料選定や構造の設計、強度の確保、液漏れ対策、誤使用対策などを施している。機器側とカートリッジ側の接合部（カップラ）の標準化により、複数の機器に対して一本のカートリッジで燃料補給が可能となり、モバイル環境での利便性が増すことが期待できる。

Fig.9 Schematic explanation of LIB only vs. Hybrid (with DMFC)

Fig.10 DMFC for smart phone and fuel cartridge

上記システム・機器開発と並行して材料開発も進めている。図 11 に開発した触媒材料の一例を示した。PtFe (N) カソード触媒は X 線光電子分光（XPS : X-ray Photoelectron Spectroscopy）から Pt は表面に Fe は内部に多く存在し、Pt の触媒作用を効率的に利用できる。N は電子的に触媒活性向上に寄与していると考えられる⁸⁾。図 12 に示したカーボンナノファイバー (CNF: Carbon Nano Fiber) 担持体は直径 3 nm ほどの Pt 触媒粒子を密にかつ均一に分散担持することができ、従来の粒子状カーボン担持体（Vulcan XC）と比較してアクティブ DMFC の出力電圧が向上した⁹⁾。低空気流量側で差が大きく CNF による高高い構造が効いていると思われる。

5. 他機関の DMFC 開発状況

モバイル機器用の DMFC は当社を始め、国内外の電機メーカーを中心に開発が行われている。最近の動きとしては、2008 年 5 月に開催された Small Fuel Cell では Samsung

Fig.11 PtFe (N) cathode catalyst and I-V characteristic

Fig.12 Carbon nanofiber support

社がPC用アクティブ型試作機で各種安定性試験¹⁰⁾、ソニー社が独自のフラーレン電解質を用いたパッシブ型試作機¹¹⁾、また燃料電池シンポジウムではシャープ社がMEMS技術を用いてパッシブ型小型スタック¹²⁾を発表、10月の水素エネルギー先端技術展にPanasonic社がアクティブタイプのノートPC用LIBサイズと充電器を展示した。2009年2月のFC ExpoではNEC社がポータブル充電器、ソニー社からインテリア型充電器、スピーカーが展示された。各社とも小型化や長寿命化、安全性確保、低コスト化を目指した開発が精力的に行われている。

6. 他の方式によるモバイル機器用燃料電池

ボロハイドライド (NaBH_4) を直接燃料とする燃料電池が開発されており¹³⁾、使い切りタイプの小型充電器がMedis Technologies社から販売されている。アルカリ溶液を用い、非白金触媒を用い、低コストを実現している。繰り返し使うタイプも開発中であるが燃料の取り扱いや信頼性・寿命等が課題である。

水素を発生させてPEFCにより発電するタイプが開発されている。日立マクセル社は水とアルミナノ粒子から、アクアフェアリー社も同様と考えられる方法から水素を得ている¹⁴⁾。発電部は小型で高出力が得られる。発熱反応である水素発生をいかに制御するかが課題である。メタノールやボロハイドライドから改質により水素を取り出す方式も開発されている。改質器の小型化や信頼性が課題である。

白金触媒を用いないでエタノールを直接燃料に用いる方式をイタリアActa社が開発している。低コストが期待できるが、アルカリ型であり空気中の二酸化炭素の影響など信頼性・寿命が課題である。

その他、ギ酸やヒドラジンを直接燃料とする方式が開発されている。出力は高いが燃料の取り扱い等が課題である。

7. 結語

DMFC実用化のためにはメタノールを燃料に用いることから生じる規制をクリアすることが必要である。航空機持ち込みについては国際民間航空機関 (ICAO: International Civil Aviation Organization) で2007年1月にはDMFC機器の機内持ち込みが認められ、国内規制も改正されている。またIECでは燃料やカートリッジに関する標準化も行われてい

る。

DMFCは運転により原理的に CO_2 が発生するが、 CO_2 排出をさらに少なくすることがエコの観点からは望ましい。運転時の CO_2 発生を低減するには効率を高めることが有効である。燃料であるメタノールは現在、天然ガスなどの化石資源を原料に合成されているが、木材などの非食物性バイオマスを原料に用いて大量に合成することが可能であり、プラント開発が行われている¹⁵⁾。また、将来は原子力や太陽光から製造する水素で CO_2 を還元してメタノールを製造する研究が行われ¹⁶⁾、最近ではプラント開発が行われている。

モバイル機器用の新たな電源として世界中の人がDMFCの利便性を享受する日が来ることを期待したい。

引用文献

- 1) “次世代電池2007/2008”、日経BP社、東京、2007.
- 2) 上野文雄：電気評論、10 (2005) 27-30.
- 3) 森 寧：東芝レビュー、62 (2007) 44-47.
- 4) V. Neburchilov, J. Martin, H. Wang., and J. Zhang: Journal of Power Sources 169 (2007) 221-238.
- 5) 井原卓郎：電機、1(2008)35-38.
- 6) J. Ozaki, N. Kimura, T. Anahara, and A. Oya: Carbon 45 (9) (2007) 1847-53.
- 7) A. Ishihara, S. Doi, Y. Liu, S. Mitsushima, N. Kamiya, and K. Ota: Mater. Sci. Forum 539-543, pt.2: (2007) 1379-84.
- 8) W. Mei and Y. Nakano: Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem., 51 (2006) 124-125.
- 9) W. Mei, Y. Nakano, S. Suenaga, M. Yonetsu, Y. Akasaka, H. Oozu, and Y. Goto: Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem., 50 (2005) 39-40.
- 10) I. Song, H. Cho, H. Hwan Choi and H. Chang: Small Fuel Cells 2008.
- 11) S. Goto and T. Senoo: Small Fuel Cells 2008.
- 12) 藤田敏之、吉江智寿、山里久雄、柿本誠三：第15回燃料電池シンポジウム講演予稿集、(2008) 109-110.
- 13) B.H. Liu, and Z.P. Li: Journal of Power Sources 187 (2009) 291-297
- 14) 武松 武裕：Wedge, March (2009) 78-80
- 15) 中谷浩己、石井弘実、福井和司、西村幸治、武野計二、松本慎治：三菱重工技報、2 (2005) 130-133.
- 16) M. Saito, M. Takeuchi, T. Watanabe, J. Toyir, S. Luo, and J. Wu: Energy Convers. Mgmt, 38 (1997) S403.