

ダイレクトメタノール燃料電池 (DMFC) の 開発状況と技術課題

戸塚和秀・渡辺正五

財団法人 日本自動車研究所

〒305-0822 茨城県つくば市苅間 2530

Recent Progress and Technical Issues of Direct Methanol Fuel Cell

Kazuhide Totsuka and Watanabe Shogo

Japan Automobile Research Institute

2530 Karima, Tsukuba, Ibaraki 305-0822 Japan

Recently a fuel cell system that is clean and efficient has been expected as an on-site, mobile and/or vehicles power source. These days, a research and development of direct methanol fuel cell (DMFC) has been extending in various fields, such as catalysis, electrolytes, electrode structure and fuel cell engineering. The DMFC technologies are similar to those of polymer electrolyte fuel cell (PEFC), however, there are serious technical issues such as methanol cross-leak and lower anode catalyst activity. In this paper, recent progress and technical issues of DMFC will be explained with our experimental result.

Keywords: Methanol, Cross-leak, Anode catalyst, Polymer electrolyte membrane.

1. 緒言

人類のエネルギー消費量は年々指数関数的に増大しており、その大半を化石燃料に依存している。このために二酸化炭素の排出に起因する地球温暖化の問題あるいは長期的には資源枯渇の問題が顕在化してくる。人類の経済活動と地球環境保全を両立させる技術として燃料電池発電技術が期待されている。燃料電池は“電池”と称されることから化学エネルギーを蓄える装置であるとの印象を受けるが、実際は化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換する発電装置といえる。燃料電池発電技術は、発電効率が高いこと、コージェネレーションシステムが構成できること、燃料選択が多様であること、環境調和性が優れること、さらに分散配置ができることなどの特徴がある。

燃料電池の種類は多く、電解質の種類あるいは燃料の種類で分類される。電解質として KOH などのアルカリ水溶液をマトリックスに含浸させたアルカリ形燃料電池

(AFC)、リン酸をマトリックスに含浸させたリン酸形燃料電池 (PAFC)、炭酸リチウム (Li_2CO_3) と炭酸カリウム (K_2CO_3) の混合熔融塩をマトリックスに含浸させた熔融炭酸塩形燃料電池 (MCFC)、安定化ジルコニア (たとえば $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$) を用いた固体酸化物形燃料電池 (SOFC) あるいは高分子電解質膜を用いた固体高分子形燃料電池 (PEFC) などの燃料電池がある。一方、燃料として純水素、改質水素、ヒドラジン、メタノールあるいはジメチルエーテルを用いたタイプの燃料電池がある。改質水素は、改質器を用いてアルコール、天然ガスやガソリンなどの炭化水素燃料から生成された水素リッチガスである。このように燃料電池は多種多様であるが、近年、分散小型電源、可搬用電源あるいは車載用電源として固体高分子形燃料電池 (PEFC) が注目されている。その理由は、PEFC は固体で構成されるため電解質の散逸・保持などの問題がなく電池構成が簡単でメンテナンスが容易であること、電解質膜が差圧に耐えるため電池の圧力制御が容易であること、作動温度が低いため常温

で起動することができ起動時間が短く起動・停止の繰り返し運転のときに問題が少なく、さらに高分子材料など耐熱性が乏しい材料をシステム構成に使用できること、高出力密度が得られるため小型軽量化が可能であること、負荷変動応答性が優れることが挙げられる。

現在、PEFCを搭載した電気自動車(FC-EV)の実用化に強い関心が寄せられている。この場合、PEFCの燃料は、究極的には純水素であると考えられている。その理由は、燃料電池システムの排出物は“水”だけであり環境負荷成分が排出されないこと、水素は再生可能なエネルギーであることが挙げられる。しかしながら、純水素の実用は、水素供給ステーションのようなインフラストラクチャーの整備など社会的・経済的な課題あるいは水素の貯蔵方法など技術的な課題がある〔1〕。たとえば、水素の貯蔵方法として高圧水素ボンベ、水素吸蔵合金や液体水素などがあるが、高圧水素ボンベや水素吸蔵合金は重量が大きくなること、液体水素はボイルオフによる損失や液化にエネルギーが必要であり必ずしも効率的でないことが課題である。このために改質器を車両に搭載して貯蔵性や車載性に優れた炭化水素燃料から水素リッチガスを生成して用いる方法も検討されている〔2〕。しかし、改質器を用いる場合は、改質ガスに含まれる一酸化炭素が燃料電池の特性を著しく低下させるため、それを10 ppm以下程度に低減しなければならない。また、改質器の搭載により燃料電池システムが複雑になる。さらに、車載する場合は、改質器の小型軽量化、高効率化、負荷変動追従性の向上あるいは起動時間の短縮など技術

的な課題がある。

表1に燃料電池自動車(FC-EV)の燃料の搭載性を示す。いずれにせよFC-EVの燃料選択は多種多様であり、それぞれ一長一短があるため現時点では燃料は特定されていない。

一方、純水素や改質水素を用いる方式と異なる第三の選択として、燃料となるメタノールを直接燃料電池に供給して発電する方法がある。この燃料電池は、ダイレクトメタノール燃料電池(DMFC:Direct Methanol Fuel Cell)と言われる。とくに最近では高分子電解質膜を電解質に用いたものが活発に研究されている〔3〕。このため、この名称は燃料による分類であるが、PEFCにメタノールを直接供給する方法をDMFCと呼ぶこともある。このDMFCは、燃料の貯蔵性・搭載性が優れることや、改質器が不要になるためシステムが簡素化・小型軽量化できることなどの特徴をもつ。この理由からDMFCは、車載用電源や可搬用電源として期待されている。本報はDMFCの原理・開発経緯の概要を述べ、さらに我々の研究成果を交えて最近のDMFCの開発現状と技術課題について解説する。

2. DMFCの構成と作動原理

DMFCは、PEFCと同様の電解質膜や電極触媒を使用することができ、膜/電極接合体やセル構造もPEFCに類似している。

表1 燃料電池自動車(FC-EV)の燃料の搭載性

燃料種類	携帯状況	燃料エネルギー		燃料タンク		全タンクエネルギー密度		代表車種
		重量基準	容量基準	重量	容量	重量基準	容量基準	
		kWh/kg	kWh/L	kg	L	kWh/kg	kWh/L	
水素	高圧ガス (22MPa) (30MPa)	33.40	0.60	57.5	50.0	0.52	0.60	小型乗用車
			0.90	100.0	115.0	0.82	0.36	大型バス
	液体水素	33.40	2.36	57.0	120.0	3.69	1.97	普通乗用車
			2.34	270.0	1200.0	5.29	1.17	大型バス
			吸蔵合金	LaNi5系	0.47	3.09	180.0	136.0
	Mn系	0.48	3.80	183.0	140.0	0.36	1.18	小型バス
	FeTi系	0.60	3.30	80.0	135.0	0.55	1.49	小型ワゴン
	MgNi系	1.21	3.09			0.57		ミニバス高負荷用
ガolin		12.20	9.20	10.0	50.0	9.70	7.40	小型乗用車
					10.5	70.0	10.20	
メタノール		5.33	4.39	13.0	60.0	5.50	4.10	小型乗用車
				20.0	100.0	4.40	4.35	小型トラック

出典：NEDO 平成6年度成果報告書「水素利用技術に関する調査・検討」より抜粋

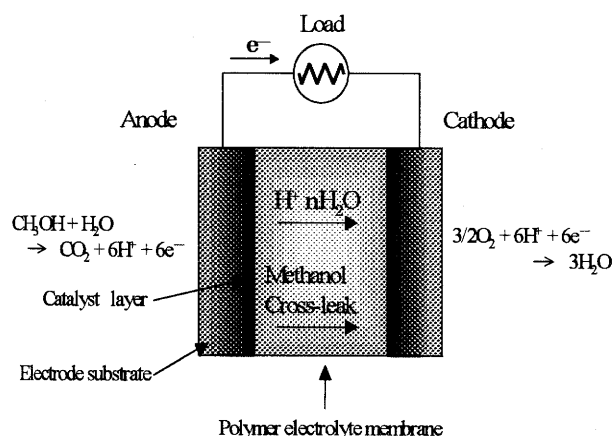


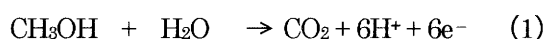
図1 DMFCの原理図

図1にDMFCの原理を模式的に示す。DMFCはフッ素樹脂系のイオン交換膜の両面にアノードとカソードを接合した全固体構造である。セルは、この膜/電極接合体の両側から流体の流路が加工されたセパレータで挟んだ構造である。高分子電解質膜であるイオン交換膜は、たとえばNafion® (Du Pont), Flemion® (旭硝子)あるいはAciplex® (旭化成)などが知られており、これらの膜は水を含んだ状態で0.1 S/cm程度のプロトン伝導性を示す[4,5]。アノードとカソードは、電極基材と触媒層から構成される。電極基材は、電気伝導性と流体透過性が必要であるためカーボンペーパーやカーボンクロスなど電気伝導性の多孔性材料が用いられる。PEFCの場合と同様に電極活性は、電極触媒量や触媒表面積、実際に反応に関与する触媒の利用効率に依存する。電極反応は、電解質、電極触媒と反応物が存在する三相界面で起こるが、電解質が固体の高分子膜であるために反応が起こる場が電極と電解質膜との界面に限定されて触媒の利用効率が低下する傾向にある。このために電解質膜と同じ材料の溶液を電極に付与して電極作用面積を三次元化することにより触媒の利用効率を向上する工夫がなされている[6,7]。電極触媒は、その表面積を増大させて活性を向上させるために触媒の微細粒子をカーボン粉末の担持体上に分散させる工夫がなされている[8]。また、DMFCのアノード触媒は、後述のように白金ルテニウム合金が高い活性を示すことが知られているが、この場合、カーボン粒子に白金ルテニウムを担持させたものより、非担持の微細粒子である白金ルテニウムブラックが高い活性を示すとの報告がある。この触媒のルテニウムは酸化物の状態であり、その酸化物はプロトン伝導性をもつ。このため、

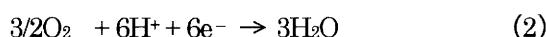
この触媒は高い活性が得られ、DMFCに適するとされる[9]。

つぎに、DMFCの発電原理を説明する。アノードにメタノールと水、カソードに酸素あるいは空気を供給すると、アノードでメタノールが酸化されてプロトンと二酸化炭素になり、そのプロトンは電解質膜中を通過してカソードへ移動し、そこで酸素の還元に使われて水になる反応が起こることにより電気が取り出せる。燃料は、メタノールと水からなる水溶液あるいは混合蒸気を用いることができる。水溶液の場合は、燃料の気化器が不要であり、循環する燃料が冷却媒体として機能して冷却系が簡素になるのでDMFCシステムを小型・単純化できる。このためにメタノール水溶液を用いる方が実用的である。メタノール水溶液の濃度は、1M~2Mがよく用いられる。また、電解質膜を移動するプロトンは、数個の水をとまう。このためにPEFCの場合と同様にDMFCの水管理は重要である[4,5,10,11]。DMFCの反応をつき

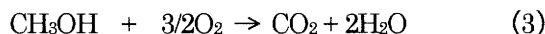
に示す。アノード反応は、



カソード反応は、



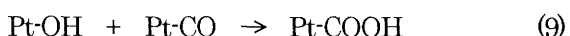
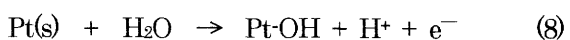
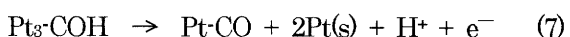
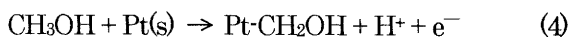
そして、全反応は、



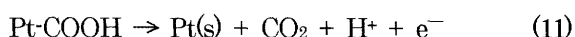
となる。全反応は、メタノールが酸素と反応して二酸化炭素と水が生成する反応である。(1)式のメタノール酸化反応の熱力学的平衡電位は $E_1^\circ = 0.016 \text{ V vs.SHE}$ であり、(2)式の酸素還元反応の熱力学的平衡電位は、 $E_2^\circ = 1.229 \text{ V vs.SHE}$ である。したがって、DMFCの標準起電力は1.21Vとなる。また、(3)式は、 $\Delta G^\circ = -702 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H^\circ = -726 \text{ kJ/mol}$ であり、平衡状態における理論エネルギー効率は、 $\varepsilon_{\text{rev}} = \Delta G^\circ / \Delta H^\circ = 96.7\%$ と高い。DMFCは、アノード反応を除いて水素を燃料とするPEFCと同様の原理である。ところが、水素を燃料にするPEFCと比較すると、DMFCの作動電圧は低い。それは、DMFCのアノードが水素を燃料とするPEFCより大きく分極するためである。言い換えると、(1)式に示すアノード反応は常温付近で容易に起こらず、メタノールの電極酸化反応速度は遅く、過電圧が大きくなる。このために電流を取り出すときは、電流密度が低い場合でもアノード電位は熱力学的理論電位より貴になりDMFCの電池電圧が低下する。

3. メタノールの電極反応

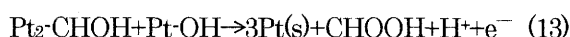
DMFCは、メタノールをアノードで直接電気化学的に酸化する。この反応は、前述のように過電圧が大きい。過電圧を低減するために触媒が使用されるが、酸性雰囲気では十分な活性と安定性を備える触媒は、白金族金属である。たとえば白金-ルテニウム合金がよく用いられる。現在、メタノールの電極酸化反応過程は電気化学的手法や分光学的手法を用いた研究がおこなわれ、多くの知見が得られている〔12〕。しかしながら、その反応機構は、はっきりと解明されたわけではない。一般的には、その機構は白金表面に吸着したメタノールのメチル基からプロトンが段階的に外れていく、つぎに示すような非常に複雑な反応であると考えられているようである〔13〕。



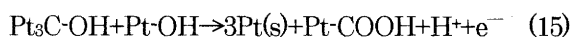
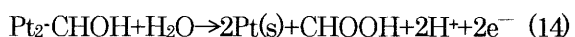
さらに、



のような反応や、



あるいは、



のような反応も考えられる。実際には、(7)式に示すようなCOという種を経由しなければならないかどうかは議論がわかれる。しかし、in-situ 赤外分光測定を用いた研究から白金上にはCOが強固に吸着していることが明かされた〔14〕。COのような吸着物質は白金表面を覆い、活性部位を塞ぐために白金の触媒活性が阻害され、触媒被毒がおこる。白金上に吸着したCOが酸化されるためには、(8)式のように水から生成して触媒表面に吸着したOHが必要であると考えられている。この(8)式から(11)式のような反応は進行し難く、白金上に吸着したCOやCOHの酸化過程は遅いものと考えられている〔15〕。また、(12)式から(15)式のようなギ酸やホルムアルデヒドを経由する反応経路も存在し、それらの反応経路は反応

条件に依存するものと考えられるので実際の電極反応はもっと複雑であるものと思われる。

一方、Ru, Sn, Re, Os, IrあるいはTiなどの異種元素をPtに添加することにより触媒活性が向上することが報告されている〔16,17,18,19〕。これらの二成分系の触媒では、改質ガスを用いたPEFCの耐CO被毒電極触媒の場合と同様に、Pt-Ru合金が最も活性が高いと考えられている。COの被毒に対してPt-Ru触媒が高い活性を示すことは、bifunctional機構で説明される。Ruは比較的低い電位(約0.2 V vs.RHE)で水を酸化して表面がOHで覆われ、このOHが白金表面に吸着したCOを酸化する。つまり、(8)式に示すような水に由来するOH吸着種の生成と(9)式に示すようなCOの酸化が進むものと考えられている。このようにDMFCの電極酸化機構の解明が進められるとともに、二成分系触媒の開発など電極活性の向上がはかられているが、その活性は十分ではない。このためにDMFCの電極は多量の白金が必要になる。

4. DMFCの開発状況

表2にDMFCの開発状況を示す。'90年代以前は、アルカリや酸などをマトリックスに含浸させた電解質を備えた電池構成であった。これらの燃料電池は、出力密度が低いために実用的ではなかった。しかし、'90年代になり固体高分子電解質膜を用いるようになって以後、出力特性の著しい向上がみられる。その理由は、電解質が固体の高分子膜になり、加圧作動が容易になったことが挙げられる。さらに、'96年ごろに、高分子電解質膜を用いて燃料のメタノール+水を気化・加圧して供給することにより出力密度の向上がはかれ、DMFCが実用レベルで発電できることが示された。一方、このころ改質水素リッチガスを用いたPEFCの研究が活発におこなわれ、耐CO被毒特性に優れた触媒が開発された。この触媒はDMFCのアノード特性の向上にも有効であり、電極触媒の改良もDMFCの特性向上の要因であった。

'98年以後は、燃料にメタノール水溶液を用いた場合でも、十分に高い出力が得られることが示された。燃料にメタノール水溶液を用いるDMFCは、燃料を気化する装置とエネルギーが不必要になるので、燃料を気化して供給するシステムより実用的であると考えられる。このため、最近では、メタノール水溶液を燃料に用いたDMFCシステムの研究開発が進められている。

表2 DMFCの開発状況

開発機関	開発国	年度	開発状況	文献
Allis Chalmer	アメリカ	1961	645 cm ² , 49セルスタック, 出力600 W 液体メタノール-過酸化水素燃料電池 アルカリ電解液, 80 mA/cm ² -0.5 V (50°C)	[20]
ESSO	オランダ	1965	323 cm ² , 16セルスタック, 出力132 W 液体メタノール-空気 硫酸電解液, 50 mA/cm ² -0.4 V (70°C)	[20]
Brown,Boveri	スイス	1966	28セルスタック, 出力10 W アルカリ電解液, 六ヶ月間運転	[20]
Giner,Inc.	アメリカ	1993	50 cm ² , 単セル, 液体メタノール-純酸素 イオン交換膜 100 mA/cm ² -0.535 V (60°C, 0.3 MPa)	[20]
Jet PropulsionLab	アメリカ	1993	6.25 cm ² , 単セル, 液体メタノール-純酸素 イオン交換膜 100 mA/cm ² -0.53 V (60°C, 加圧)	[21]
IFC Corp.	アメリカ	1994	250 cm ² , 2セルスタック, 液体メタノール-純酸素 イオン交換膜 100 mA/cm ² -0.6 V/cell (90°C, 0.35 MPa)	[22]
Siemens	ドイツ	1994	250 cm ² , 12セルスタック, 液体メタノール-純酸素 イオン交換膜 100 mA/cm ² -0.45 V/cell (100°C, 0.1 MPa)	[23]
Jet PropulsionLab	アメリカ	1995	25 cm ² , 単セル, 液体メタノール-空気 イオン交換膜 300 mA/cm ² -0.437 V (90°C, 0.24 MPa)	[24]
LosAlamos National Lab.	アメリカ	1996	5 cm ² , 単セル, 蒸気メタノール-純酸素/空気 イオン交換膜 670 mA/cm ² -0.5 V (130°C, 0.5 MPa, 純酸素) 370 mA/cm ² -0.5 V (110°C, 0.35 MPa, 空気)	[25]
Siemens	ドイツ	1996	25 cm ² , 単セル, 蒸気メタノール-純酸素/空気 イオン交換膜 400 mA/cm ² -0.5 V (140°C, 0.4 MPa)	[26]
Korea Inst. Of Energy Research	韓国	1996	8.4 cm ² , 単セル, 蒸気メタノール-純酸素 イオン交換膜 250 mA/cm ² -0.4 V (130°C, 0.4 MPa)	[27]
Newcastle大学	イギリス	1998	9 cm ² , 単セル, 2Mメタノール水溶液-純酸素 イオン交換膜 200 mA/cm ² -0.5 V (90°C, 0.1 MPa) 9 cm ² , 単セル, 2Mメタノール水溶液-空気 イオン交換膜 200 mA/cm ² -0.45 V (90°C, 0.1 MPa)	[28]

2000年、米国ロスアラモス研究所のグループは、水素吸蔵合金の吸蔵率が2 wt%で単電池電圧が0.7 Vであるとした場合、PEFCシステムの有効エネルギー密度 (Effective energy density) は0.4 kWh/kgであり、これに対して単電池電圧が0.5 Vで燃料利用率が90%であるとした場合、DMFCシステムの有効エネルギー密度は2.25 kWh/kgであることから、DMFCは携帯電話などの携帯機器用電源に適していると報告した [29]。また、同研究所は電極面積が45 cm²の5セルスタックを試作し、DMFCの実用化への可能性を示唆した。そして、DMFCスタックの出力は、燃料に水素を使用した場合の50%を達成できることを示し、電池温度が60°C、酸化剤が大気圧の空気、空気供給量が化学量論量の2.5~3.5倍の条件下で、出力が50 W、有効出力密度 (Effective power density) が約300 W/L、燃料利用率が90%以上の特性を達成した [29]。さらに、図2に示すような電極面積が45 cm²の30セルスタックを試作し、それは作動

条件がclose-to-ambientで80 Wの出力を得た。また、電池温度90°C、空気供給圧0.2 MPaのような高温高圧の条件で作動することにより、このスタックは出力200 W、出力密度1 W/cm² (1 kW/L)を達成できるとしている [30]。また、ロスアラモス国立研究所はモトローラ社と共同で、携帯電話の電源としてDMFC/二次電池ハイブリッドシステムの研究開発を進めている。図3にハイブリッドシステム用DMFCの写真を示す [30]。

自動車メーカーにおいてもDMFCを自動車用電源に適用する研究開発が進められている。たとえば、'00年にダイムラークライスラー社はバラード・パワード・システム社 (カナダ) と共同で図4に示すようなDMFCを搭載したゴーカートの開発に成功したことを発表した [31]。このDMFCの出力は3 kWであり、燃料一充填あたり約15 km走行できる。さらに、同社はウルムの研究所で60V・6 kW出力のDMFCシステムを評価している [32]。このようにDMFCの実用化に向けた研究開発が活発に進められている。

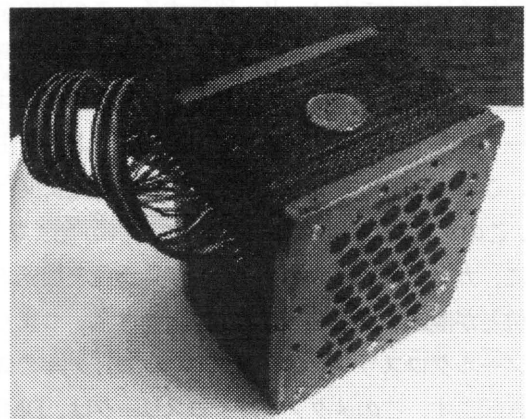


図2 ロスアラモス国立研究所の30セルスタック [30]

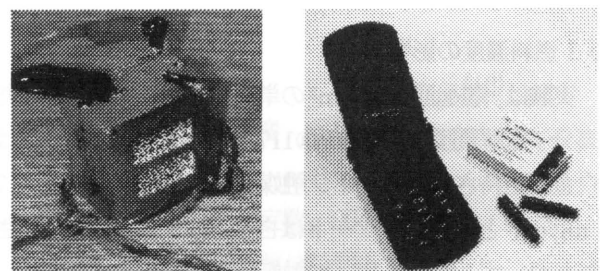


図3 ロスアラモス国立研究所が試作した携帯機器用のDMFC [30]

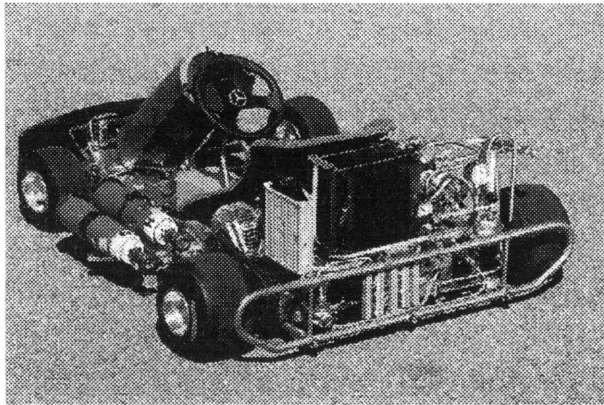


図4 ダムテークライスター社のDMFCシステムを搭載したゴーカート

5. DMFCの技術課題

DMFCの技術課題は、アノード触媒の活性が低いことと、メタノールクロスリークのため出力特性が低下することである。DMFCは高分子電解質膜としてNafion®に代表されるパーフルオロスルホン酸樹脂膜が使用される。ところが、この膜はメタノールを透過する性質がある。このため、アノードに供給されたメタノールが高分子電解質膜を通り抜けてカソードへ移動する。この現象をメタノールクロスリークあるいはケミカルショートと言う。電解質膜を透過してカソードに到達したメタノールは、カソード触媒上で酸素と反応して二酸化炭素と水を生成する。この反応エネルギーは全て熱になり発電に関与しない。このために燃料利用率が低下して効率が悪くなる。さらに、カソードではメタノールの酸化電位と酸素の還元電位とが混成し、カソード電位が低下する。つまり、メタノールクロスリークは、電流効率と電圧効率の低下を引き起こす。このメタノールクロスリークは、DMFCの作動条件に依存して変化する。つぎに、我々の結果を用いてメタノールクロスリークと発電条件との関係を説明する〔33,34〕。

5.1 燃料濃度の影響

実験は、電極面積 25 cm²の単セルを用いておこなった。高分子電解質膜は、Nafion®117を使用した。カソードは白金が担持されたカーボン触媒を用いて触媒付与量 0.7 mg/cm²とした。アノードは白金とルテニウムが担持されたカーボン触媒を用いて触媒付与量 0.5 mg/cm²とした。燃料の供給量は 5 ml/min とし、酸素の供給量は 260 ml/min とした。参照電極は、飽和 KCl-Ag/AgCl

を室温で使用した。

燃料の濃度が 1.0 M, 2.0 M あるいは 3.0 M における、電流-電圧特性を図5に示す。燃料濃度が低い 1.0 M の場合は、無負荷状態や低電流密度において電池電圧が高いが、電流密度が高くなるにともなって電池電圧が急激に低下した。図6は、燃料濃度が異なる場合の電流密度と電極電位との関係を示す。燃料濃度が低い 1.0 M の場合カソード電位は最も高くなるが、燃料濃度が高くなるにしたがってカソード電位は低下した。この結果は、燃料濃度が高くなるにしたがってメタノールクロスリークが多くなり、カソードの電位が混成したことに起因するものと考えられる。また、無負荷状態あるいは低電流密度の場合、アノード電位に有意差はみられない。しかし、

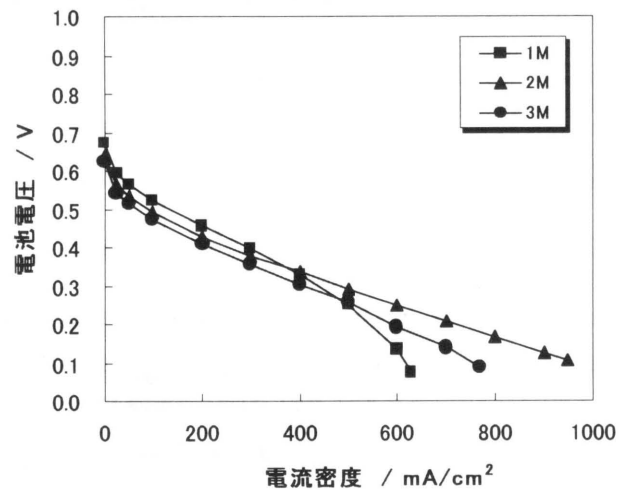


図5 DMFCの電流-電圧特性の燃料濃度依存性

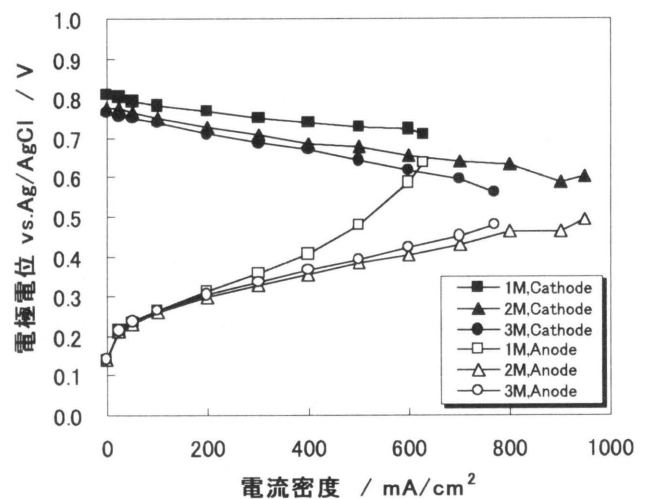


図6 電極電位の燃料濃度依存性

燃料濃度が低い1.0 Mの場合は、電流密度が増大するにともなってアノード分極は著しく増大した。これは、電流密度が増大するにともなってアノードへの燃料供給が不十分になることに起因するものと思われる。つまり、燃料濃度はメタノールクロスリークによるカソード分極と燃料の供給律速によるアノード分極とが均衡する最適値があり、実験結果からその濃度は2 M程度であることがわかる。

つぎに、メタノールクロスリークについて述べる。メタノールクロスリークは、拡散と電気浸透によって起こるものと考えられる。ところで、クロスリークしたメタノールはカソードで二酸化炭素と水に酸化されるので、カソードで生成する二酸化炭素の量はメタノールクロスリークの量に比例する [35]。したがってガスクロマトグラフ分析装置を用いてカソードから排出される二酸化炭素を定量し、クロスリークしたメタノールの量を測定した。無負荷状態における燃料濃度とカソードの二酸化炭素生成量との関係を図7に示す。その結果、燃料濃度と二酸化炭素生成量すなわちメタノールクロスリークとの関係は、原点を通る直線になることがわかった。無負荷状態では電気浸透によるメタノールの移動はなく、メタノールクロスリークは濃度勾配を駆動力とした拡散によるものと考えられる。この結果は、拡散によるメタノールクロスリークが電解質膜の表面近傍のメタノール濃度に依存し、メタノール濃度が低くなればメタノールクロスリークが減少することを示唆する。また、Nafion 膜によるメタノールの取り込みは、その界面近傍のメタノール

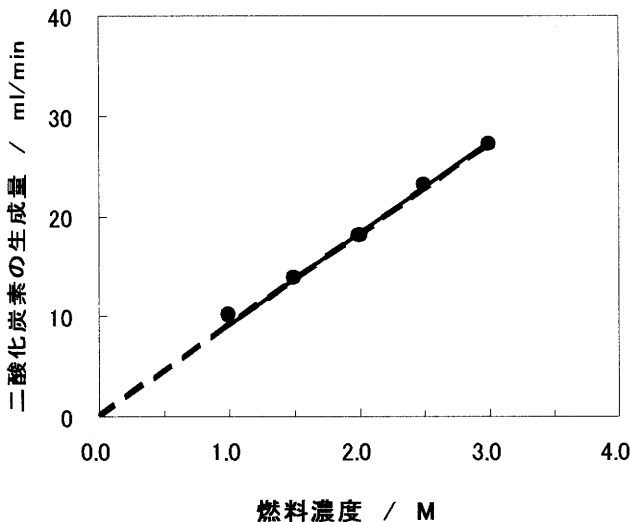


図7 無負荷状態における燃料濃度とカソードの二酸化炭素生成量との関係

ル濃度に依存することが知られている [10]。これらのことから拡散によるメタノールクロスリークは、電極と電解質膜との界面近傍のメタノール濃度に比例するものと考えられる。

つぎに、電気浸透に起因するメタノールクロスリークについて述べる。Nafion 膜のようなパーフルオロスルホン酸樹脂膜中をプロトンがアノードからカソードに移動するとき、プロトンは数個の水をとまなう。したがって作動中のDMFCでは、電気浸透により水がアノードからカソードへ移動する。一方、水の分子(分子量18)とメタノールの分子(分子量32)は、分子の大きさあるいは水素結合の形成など電氣的性質が似ており、水とメタノールは任意の割合で混合できるなど類似性が高い分子である。このことからメタノール分子も電気浸透によりアノードからカソードに移動し、電流密度が増大するにしたがってメタノールの移動量は増加するものと考えられる。

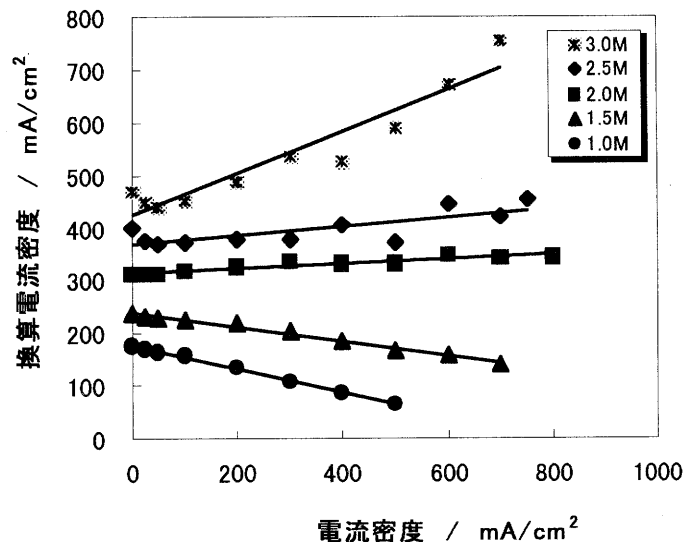


図8 各燃料濃度における電流密度と換算電流密度との関係

$$I_{eq} = n \times F \times W \tag{16}$$

I_{eq} : 換算電流密度 mA/cm²

n : 反応電子数, $n=6$

F : ファラデー定数, 96484 C/mol

W : 単位面積, 単位時間あたりにクロスリークしたメタノールの量, mol/s·cm²

各燃料濃度における電流密度とメタノールクロスリークとの関係を図8に示す。メタノールクロスリークは、換算電流密度を用いて表示した。換算電流密度は、(16)式を使って単位面積・単位時間あたりにクロスリークしたメタノールの量から計算した。その結果、燃料が1.0 Mや1.5 Mのように比較的濃度が低い場合、メタノールクロスリークは電流密度が増大するにもなって減少した。逆に、2.5 M, 3.0 Mのように比較的濃度が高い場合、メタノールクロスリークは電流密度が増大するにもなって増大した。このようにメタノールクロスリークの電流密度依存性は、燃料濃度によって異なることが確かめられた。この理由はつぎのように考えられる。すなわち、燃料濃度が高い場合、アノード反応によりメタノールが消費されるが電極と電解質膜との界面近傍でのメタノール濃度は高い状態に保たれる。このときアノード界面近傍の電解質膜中のメタノール含有量が多くなるため、電流密度が増大するにしたがって電気浸透によるメタノールの移動量は増加する。これに対して燃料濃度が低い場合、アノード反応によりメタノールが消費されるために電流密度が高くなるにしたがって電極と電解質膜との界面近傍でのメタノール濃度は低減する。このときアノード界面近傍の電解質膜中のメタノール含有量は電流密度の増大にもなって減少するため、電気浸透による水の移動量は増加するがメタノールクロスリークは減少するものと推察される。このように電気浸透によるメタノールクロスリークは、電解質膜中のメタノール含有量に依存するものと考えられる。

結論として、メタノールクロスリークはアノードとカソード間の濃度勾配に依存する拡散と電流密度に比例する電気浸透により起こり、電極と電解質膜との界面において燃料濃度が高い場合は、拡散によるメタノールの移動に加えて電気浸透による移動も多くなる。一方、図5が示すように燃料濃度が低い場合は電流密度が高い領域で燃料が供給律速になりアノード分極は増大する。したがって、DMFCを高出力化するためには、燃料が供給不足にならない濃度を保ちながら電極と電解質膜との界面近傍における燃料濃度を可能な限り低減する必要がある。

5.2 電池温度の影響

電池温度が60°Cおよび80°Cにおける、電流-電圧特性を図9に示す。電池温度を80°Cから60°Cに下げると電流-電圧特性は、著しく低下した。また、図10は、それぞ

れの電池温度における電流密度と電極電位との関係を示す。一般的に電池温度が低いときは、活性化分極が増大してカソード電位が低くなる予測される。しかし、実験結果は電池温度が低いときにカソード電位が高くなった。これは電池温度が高くなるにもなってメタノールクロスリークが増大するため、酸素の還元電位とメタノールの酸化電位が混成してカソード電位が低下することに起因するものと考えられる。言い換えると、電池温度が高い場合、カソードにおいて活性化過電圧の低減による電位上昇とメタノールクロスリークによる電位低下とが相殺し、結果としてカソード分極が大きくなるものと推察される。逆に、電池温度が低い場合は、アノード

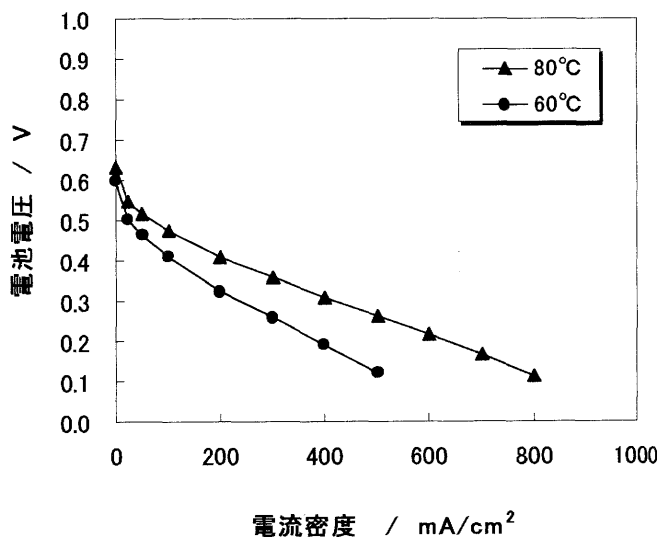


図9 発電特性の電池温度依存性

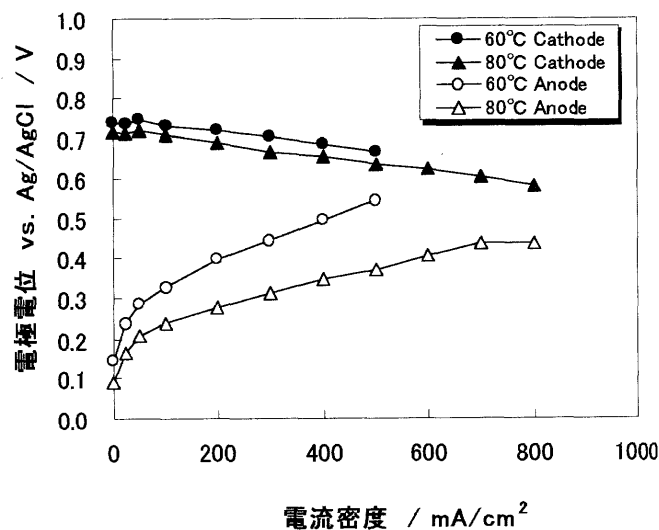


図10 電極電位の電池温度依存性

分極が著しく大きいために電池電圧が低下した。これらの結果は、電池温度が高くなるにともなってアノード特性は向上するがカソード特性は必ずしも向上するとは限らないことを示す。つまり、DMFCの作動温度の最適化は、メタノールクロスリークとの関係を考慮することが必要である。

電池温度が異なる場合における電流密度とカソードの二酸化炭素生成量との関係を図11に示す。電池温度が高くなるにしたがって無負荷状態におけるカソードの二酸化炭素生成量は多くなった。この結果から電池温度が上昇するにともなって拡散によるメタノールクロスリークは増大することがわかる。これは、温度が高くなるにしたがって拡散係数が大きくなること、さらに、電解質膜の含水量が多くなり親水性クラスター領域が拡大してメタノールの移動経路が拡大することに起因するものと考えられる。また、電池温度が高い場合ほど高い電流密度領域におけるメタノールクロスリークは多くなった。この結果から電池温度が上昇するにともなって電気浸透によるメタノールクロスリークは増大することがわかる。この理由はつぎのように考えられる。電池温度が高い場合は電解質膜に含まれるメタノールが多くなるため電流密度の増大にともなってメタノールクロスリークは増加するが、逆に温度が低い場合は電解質膜に含まれるメタノールが少なくなるため電流密度の増大にともなってメタノールクロスリークが減少するものと推測される。

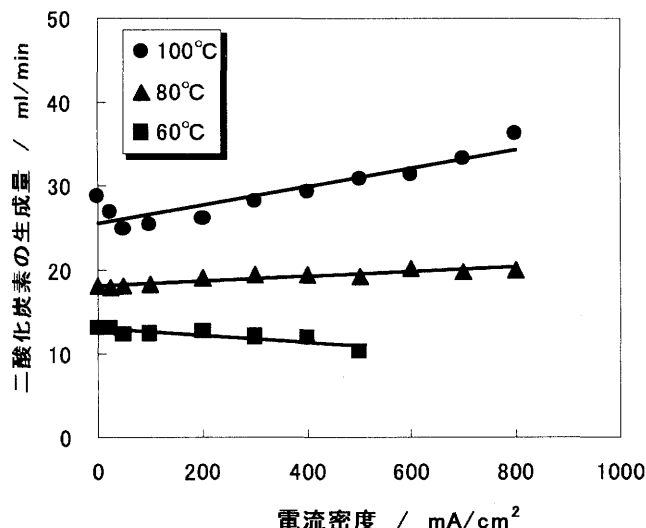


図11 電流密度とカソードの二酸化炭素生成量との関係に及ぼす電池温度の影響

5.3 中間生成物の生成

前述のようにメタノールの電気化学的な酸化は複雑な経路を経る反応であり、ホルムアルデヒド、ギ酸あるいは一酸化炭素などの中間生成物が生成し、それらがDMFCの排出物に含まれることが考えられる〔13〕。そこで、DMFCから排出される燃料を捕集し、ギ酸およびホルムアルデヒドを定性分析した〔34〕。ホルムアルデヒドは、液体クロマトグラフ分析装置を用いて定量した。ギ酸は、イオンクロマトグラフ分析装置を用いて定量した。

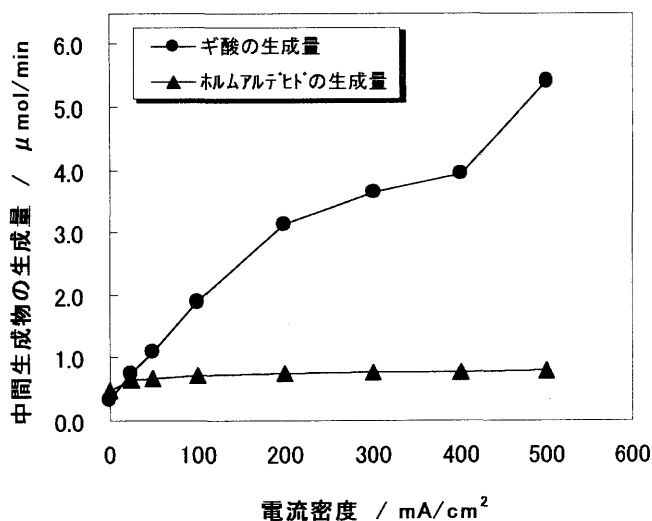


図12 アノードから排出される燃料中のギ酸とホルムアルデヒドの生成量と電流密度の関係

アノードから排出される燃料中のギ酸・ホルムアルデヒドの生成量と電流密度の関係を図12に示す。DMFCからの排出燃料は、ギ酸やホルムアルデヒドなど中間生成物を含むことが明らかになった。電流密度が高くなるにしたがって、それらの生成量は増大し、ホルムアルデヒドよりギ酸は多く生成した。この結果は、DMFCにおける電極酸化反応は、中間生成物の生成をともなう複雑な過程であること示唆する。また、DMFCの電極反応は、中間生成物の酸化反応が影響することが考えられる。現在、我々は中間生成物の生成挙動や電池特性への影響に関する研究を進めている。この研究からDMFCを高出力化するための知見が得られるものと期待している。

6. むすび

主なDMFCの技術課題は、メタノールクロスリーク

の低減とアノード触媒の活性向上である。現在、メタノールクロスリークが少ない電解質膜の開発や触媒を高活性化する取り組みなどの基礎研究が精力的におこなわれている。その一方で小型スタックの試作がおこなわれるなど実用化に向けた開発も着実に進んでおり、DMFCの登場は遠い未来ではないように思われる。

参考文献

1. 丹下昭二：自動車技術 55, No5, (2001) 88-93
2. 滝正佳, 根岸良昌, 小林信夫：TOYOTA Technical Review, 47, No2, (1997) 76-81
3. S.Wasmis, A.Küver: *J. Electroanal. Chem.* 461, (1999) 14-31
4. T.A.Zawodzinski, Jr., C.Derouin, S.Radzinski, R.J.Sherman, V.T.Smith, T.E.Springer and S.Gottesfeld: *J. Electrochem. Soc.*, 140(1993) 1041-1047
5. T.A. Zawodzinski, T.E.Springer, F.Uribe and S.Gottesfeld: *J. Solid State Ionics*, 60(1993) 199-211
6. M.S.Wilson, J.A.Valerio and S.Gottesfeld: *J. Electrochem. Acta*, 40(1995) 355-363
7. S.F.Baxter, V.S.Battaglia and R.E.White: *J. Electrochem. Soc.*, 146(1999) 437
8. L.Liu, C.Pu, R.Viswanathan, Q.Fan, R.Liu and E.S.Smotkin: *J. Electrochem. Acta*, 43(1998) 3657
9. S.C.Thomas, X.Ren and S.Gottesfeld: *J. Electrochem. Soc.*, 146(1999) 4354-4359
10. X.Ren, S.C.Thomas, T.A.Zawodzinski and S.Gottesfeld: *J. Electrochem. Soc.*, 147(2000) 466-474
11. X.Ren and S.Gottesfeld: *J. Electrochem. Soc.*, 148(2001) A87-A93
12. A.Kabbabi, R.Faure, R.Durand, B.Beden, F.Hahn, J.M.Leger and C.Lamy: *J. Electroanal. Chem.*, 444(1998) 41-53
13. A.Hamnett: *Catalysis Today*, 38(1997) 445-457
14. K.Kunimatsu: *J. Phys. Chem.*, 94(1990) 1025-1030
15. H.A.Gasteiger, N.Markovic, P.N.Ross Jr and E.J.Cairns: *J. Electrochem. Soc.*, 141(1994) 1795
16. A.Hamnett and B.J.Kennedy: *J. Electrochem. Acta*, 33(1988) 1613
17. K.J.Cathro: *J. Electrochem. Soc.*, 116(1969) 1608
18. M.M.P.Janssen and J.Moolhuysen: *J. Electrochem. Acta*, 21(1976) 869
19. M.Watanabe, M.Uchida and S.Motoo: *J. Electroanal. Chem.*, 229 (1998) 395-406
20. J.A.Kosek: *IECEC Proceeding* 28 (1993) 1209
21. S.Surampudi: Proc. 8th Annu. Battery Conf. Appl. Adv (1993) 197
22. D.L.Mancle: A D Report (1994) 99
23. H.Gune: *1994 Fuel Seminar Abstract* (1994) 475
24. S.R.Narayanan: *ECS Proceedings* 95-23, (1995) 261
25. X.Ren: *J. Electrochem. Soc.*, 143(1996) L12
26. M.Waidhas: *J. Power Sources*, 61(1996) 91
27. D.R.Shin: *1996 Fuel Cell Seminar Abstract* (1996) 678
28. K>Scott, W.M.Taama and P.Argyropoulos: *J. Appl. Chem.*, 28(1998) 1389-1397
29. X.Ren and S.Gottesfeld, *J. power sources*, 86 (2000) 111-116
30. *U.S. Department of Energy Annual Progress Report*, (2000) 91-93
31. Ballard power Systems Inc., *News Release*, November 9 (2000)
32. The DaimlerChrysler Innovation Symposium, Abstract, November 8/9, (2000)
33. NEDO 地球温暖化防止関連技術開発「ダイレクトメタノール燃料電池の研究開発」平成 12 年度成果報告書
34. K.Totsuka, A.Maeda and S.Watanabe: *The 41th Battery Symposium in Japan, Proceedings* (2000) 142-152
35. X.Ren, T.A.Zawodzinski Jr., F.Uribe, H.Dai and S.Gottesfeld: *ECS Proceedings* Volume 95-23 (1995) 284-298