

ダイレクトメタノール燃料電池 —混合反応物タイプとその電極触媒を中心に—

梅田 実・井上光浩

長岡技術科学大学

〒940-2188 新潟県長岡市上富岡町1603-1

Direct methanol fuel cell: major focus on mixed reactant fuel cell and electrocatalysts

Minoru UMEDA, Mitsuhiro INOUE

Nagaoka University of Technology

1603-1 Kamitomioka, Nagaoka, Niigata, 940-2188 Japan

Abstract: Direct methanol fuel cell (DMFC) attracts much attention as a light weight and small-size power generation system due to its simple fueling system design. Methanol crossover (MCO) is a phenomenon, in which methanol fuel permeation from the anode to the cathode occurs, that causes a loss of methanol fuel and a suppression of DMFC power. To tackle the MCO is one of the central issues to realize the DMFC for practical applications. Mixed reactant DMFC (MRFC), in which MCO does not occur, can be a solution, since a mixture of O₂-containing methanol solution is fed to the cathode and anode of the stacked cells without using any separator. The MRFC requires reaction-selective electrocatalysts; the anode only reacts methanol and the cathode only oxygen. The presented materials have not shown sufficient reaction selectivity thus far. This article introduces new electrocatalysts developed for the MRFC electrodes.

Keywords: direct methanol fuel cell, methanol crossover, mixed reactant fuel cell, electrocatalyst, reaction selectivity

1. はじめに

ダイレクトメタノール燃料電池(DMFC)は、メタノールを改質せずに直接燃料極に供給するタイプの燃料電池である。そのため高压容器や改質器を必要とせず、また化学エネルギーから電気エネルギーへの理論変換効率が、水素を燃料とする場合に比べて高いという特徴を有する[1]。さらに、低温運転に適していることから、携帯機器用から小型移動体用途への実用化が期待される。その一方で、メタノールクロスオーバーによる出力低下が問題としてあげられる。本稿では、DMFCのこれまでの技術開発を振り返りながら、問題を克服する研究開発について紹介する。

2. DMFC開発の経緯

DMFCの本格的な研究開発は、1980年代前半に二研究所(シェル石油と日立製作所)で独立して行われた[2,3]。当時は固体高分子電解質の性能が充分でなかったため、硫酸水溶液にメタノールを混合した溶液が燃料極に供給された。これらの研究では、比較的多い電極触媒の使用量(Pt~10 mg/cm²)にもかかわらず、出力は20-30 mW/cm²程度であった。

一方、1980年代に固体高分子形燃料電池(PEFC)が、実用レベルまで性能を向上した[4]。これは、パーフルオロスルホン酸系電解質膜(ナフィオン膜、ダウ膜)の開発とそれを用いた膜電極接合体(MEA)の技術発展に負うところが大きい。この基本技術は1990年代に入って

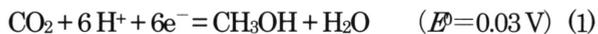
DMFCに適用され、University of Newcastle upon Tyneで、Pt-Ru触媒のPt使用量3.0 mg/cm²で200 mA/cm² at 0.3 V at 80°Cを、Jet Propulsion研究所では、Pt使用量0.5 mg/cm²で100 mA/cm² at 0.4 V at 60°Cを記録した[5]。

1990年代の半ば以降、実用化を指向した研究開発が活発化し、現在に至っている。携帯電話、ノートパソコン用、スクータ、軍用品などが用途例としてあげられる。

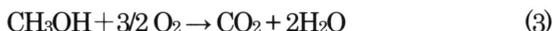
実用化が活発化する中で、残された基礎的研究課題も少なくない。具体的には、燃料極触媒の活性の低さ、メタノールが電解質膜を透過することによる燃料のロス、膜を透過したメタノールが空気極(正極)で反応することに基づく出力低下、等を改良する取り組みが必要である。

3. 発電原理とメタノールクロスオーバー

DMFCは、燃料としてのメタノール水溶液を負極(アノード)に、酸素(空気)を正極(カソード)に供給することにより発電する。アノード反応は(1)式で表され、メタノールと水各1分子から二酸化炭素と6電子を生ずる。



カソード反応は(2)式で、全反応は(3)式で与えられる。



なお、式中の E^0 は標準電極電位を表す。DMFCの理論起電力は、(1)、(2)式の標準電極電位の差からおよそ1.2 Vであり、この値はPEFCの1.23 Vとほぼ同程度である。

DMFCの全反応は発熱反応であり、外部にエネルギーを放出する。このエネルギーすなわちエンタルピー(ΔH)は、仕事(ΔG)と熱($T\Delta S$)に分けられる($\Delta H = \Delta G + T\Delta S$)。燃料電池の理論効率は、(4)式で与えられるから[6]、

$$\eta_e = \Delta G / \Delta H = 1 - (T\Delta S / \Delta H) \quad (4)$$

DMFCの場合、常温下(25°C)の $\Delta H = -726\text{ kJ/mol}$ 、 $\Delta G = -702\text{ kJ/mol}$ を代入すると、その理論変換効率は97%にもなる。これは、水素を燃料とするPEFCの理論変換効率83%を上回る[7]。

一方、DMFCの大きな問題として、メタノールクロスオーバーがあげられる。この第一の問題点は、メタノールが電解質膜を透過して失われることによる燃料のロスである。第二の問題点は、出力の低下である。Fig. 1に模式的に示されるように、メタノール燃料は電解質膜をクロスオーバーして、カソードに到達しそこで酸化される。このときのカソード上のメタノール酸化反応は、カソー

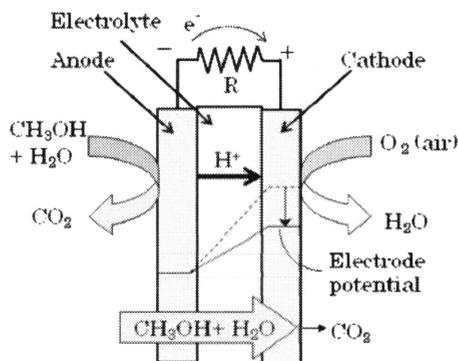
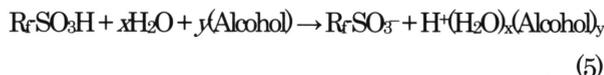


Fig. 1 Schematic illustration of direct methanol fuel cell and methanol crossover.

ドの電位に影響を及ぼす。すなわち、カソードでは、(2)式の右方向に進行する還元反応が生じて電極電位が決定されているが、クロスオーバーにより(1)式の左向き酸化反応が併発することで、カソード電極電位がマイナス方向にシフトし、結果的にセルの起電圧を少なくとも100 mV低下させる。これが、クロスオーバーによる出力低下である。

次に、どのようにしてアルコールクロスオーバーが生ずるかを考える。Affouneらは、プロトン伝導型Nafion膜に各種アルコール水溶液を含浸させ、当該水溶液の誘電率と膜の導電率の関係を解析した[8]。その結果、アルコール水溶液は、そのアルコール：水分子比を保ちながら、(5)式で表される膜中のスルホ基のイオン解離に関係し、溶媒和していることが分かった。



ただし式中、 RrSO_3^- の溶媒和の表記を省略している。

Tsurutaniらは、DMFC単セルのアノードに種々の濃度のメタノール水溶液を供給し、カソードに不活性ガスを供給しながら、メタノール電解を行った[9]。その結果、供給したメタノール濃度と、カソードから排出されるメタノール濃度の関係は、全ての濃度で良く一致した。さらに、メタノール水溶液の排出量は通電量と通電時間に比例した。このことから、メタノール水溶液がNafion膜中のプロトンに溶媒和して、プロトンの移動に伴って膜中を移動し、カソード排出されることが分かった。これが、メタノールクロスオーバーのメカニズムと考えられる。

これまでに報告されている電解質膜に関して、プロトン伝導率とメタノールクロスオーバー速度を独立に制御できるものは報告されていない。その一方、メタノールクロスオーバーによる出力低下を防ぐため、電解質膜の改

良やメタノールと反応しないカソード電極材料が報告されている[10]。また、既存の材料に希薄メタノールを使用して、クロスオーバを最小限にとどめる燃料供給システムも検討されている。

4. 混合反応物燃料電池

DMFCにおけるメタノールクロスオーバを低減する研究がさまざまな角度から行われていることは、上述したとおりである。ここで紹介する混合反応物燃料電池(Mixed Reactant Direct Methanol Fuel Cell: MRFC)は、メタノールクロスオーバを解消するだけでなく、DMFCの小型軽量化にも貢献する技術である。

MRFCの概要をFig. 2に示す。メタノール水溶液と空気(酸素)を混合してアノードとカソードに同時に供給する方式が採られる[11]。これは、バイポーラ板(セパレータ)を必要としないため、セルスタックの超小型化・軽量化を可能とする利点も併せ持つ。アノードには、メタノールを酸化するが酸素還元しない電極触媒を、カソードにはメタノール酸化せずに酸素還元を生ずる電極触媒を用いる。現時点では、アノードにPt-Ru、カソードにRu-Seなどが用いられており、単セルで比較すると、従来型の出力特性が優れているものの、スタック化した場合前は前記理由から小型軽量化できる点に特徴がある[11,12]。

MRFCに求められる反応選択性を有する電極触媒は、現時点で満足のゆく特性が見いだされていないため、セルパッケージの出力密度は103 W/dm³に留まっている。とは言っても、この性能は、従来のDMFCを凌駕しており、さらなる電極触媒の改良が待ち望まれる。

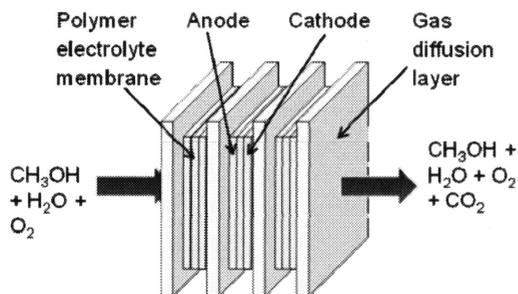


Fig. 2 A schematic of mixed reactant fuel cell.

5. 反応選択性電極触媒の研究

ここでは、MRFCに必要とされる反応選択性を有する新規な電極触媒の研究例を紹介する。

5.1. MRFC用アノード触媒の研究: Pt-Cスパッタ電極

触媒の組成や金属粒子サイズの制御が可能であるスパッタ成膜技術は、燃料電池用電極触媒調製法として注目されている[13-16]。ここでは、種々の原子組成を有するPt-C電極をスパッタリング法で調製し、メタノール酸化性能を硫酸水溶液中で電気化学的に評価した。

Fig. 3は、N₂雰囲気(カーブa)とO₂雰囲気(カーブb)で得られたPt、およびPt_{0.56}C_{0.44}スパッタ電極のメタノール酸化ボルタムグラムとO₂飽和0.5 mol/dm³ H₂SO₄中で測定したO₂還元ボルタムグラム(カーブc)を示す。図中の*i*_{AS}は、N₂飽和0.5 mol/dm³ H₂SO₄中で測定したサイクリックボルタムグラムから求めた電気化学表面積[17]で規格化した電流密度を表す。上図に示すPtスパッタ電極において、O₂雰囲気を得られるメタノール酸化電流はN₂雰囲気より低下する。この電極は、カーブcに示すように、O₂還元性能を有する。そのため、O₂存在下では、メタノール酸化とO₂還元がPt電極上で同時に起こると考えられ

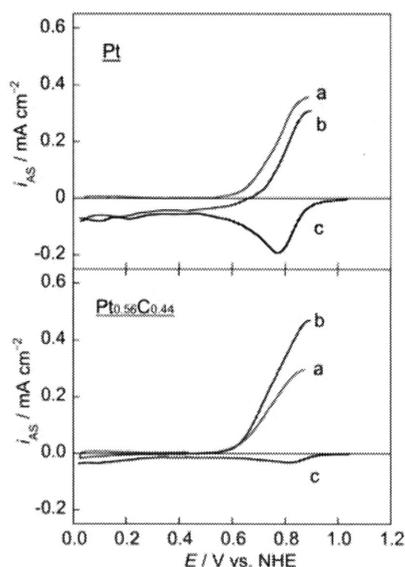


Fig. 3 Methanol oxidation voltammograms of Pt-C co-sputtered electrodes in 1 mol dm³ methanol + 0.5 mol dm³ H₂SO₄ saturated with N₂ (curve a) and O₂ (curve b). The scan rate and temperature were 10 mV s⁻¹ and room temperature. The curve c shows the O₂ reduction voltammogram obtained at 10 mV s⁻¹ and room temperature in 0.5 mol dm³ H₂SO₄ solution saturated with O₂.

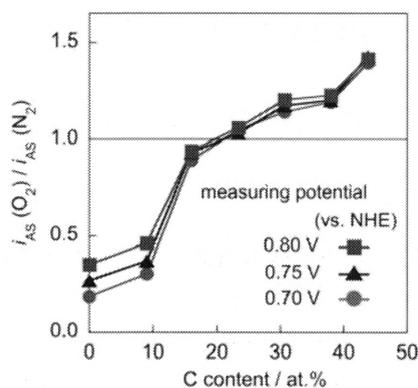


Fig. 4 Ratio of the area-specific current density of methanol oxidation in O₂ atmosphere to that in N₂ atmosphere ($i_{AS}(O_2)/i_{AS}(N_2)$) as a function of the carbon content of the Pt-C co-sputtered electrode.

る。その結果、平衡電位は両反応の混成電位となり、O₂雰囲気下のメタノール酸化性能は低下する[18,19]。

一方、Pt_{0.56}C_{0.44}電極に関しては、Fig. 3下図に示すように、O₂雰囲気下のメタノール酸化電流はN₂雰囲気より増加する。この結果は、O₂の存在がメタノール酸化活性を向上させる酸素増感メタノール酸化が起こることを表す。なお、Pt_{0.56}C_{0.44}電極のO₂還元性能はPt電極に比べ低い。この低O₂還元性能が酸素増感メタノール酸化現象に関係すると予想される。

酸素増感メタノール酸化現象とPt:C比の関係は、N₂雰囲気下に対するO₂雰囲気下のメタノール酸化電流密度の比率($i_{AS}(O_2)/i_{AS}(N_2)$)から検討した。Fig. 4は、C原子比に対する0.70、0.75、0.80 V vs. NHEで得られた $i_{AS}(O_2)/i_{AS}(N_2)$ のプロットを示す。この図では、 $i_{AS}(O_2)/i_{AS}(N_2)$ はC含有量の増加と共に単調に大きくなり、> 23 at.%でその割合は1以上となる。この結果から、酸素増感メタ

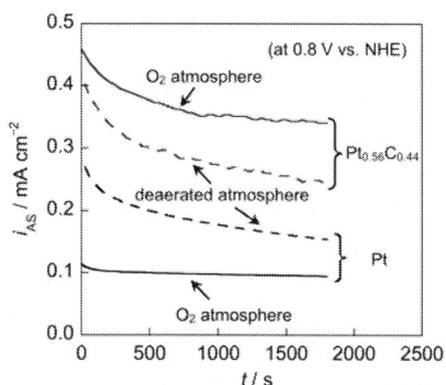


Fig. 5 Chronoamperograms of methanol oxidation at the Pt and Pt_{0.56}C_{0.44} electrodes in 1 mol dm⁻³ methanol + 0.5 mol dm⁻³ H₂SO₄. The electrode potential and temperature were 0.8 V vs. NHE and room temperature.

ノール酸化は23 at.%以上のC含有量で起こることがわかる。

酸素増感メタノール酸化現象の持続性は、クロノアンペロメトリーで評価した。Fig. 5は、N₂、およびO₂飽和1 mol dm⁻³メタノール + 0.5 mol dm⁻³ H₂SO₄中で電極電位を0.80 V vs. NHEに保持して測定したPt電極とPt_{0.56}C_{0.44}電極のクロノアンペログラムを示す。Pt電極の場合、実線で示すO₂雰囲気下のメタノール酸化電流は、破線で表すN₂雰囲気下より小さい。この結果は、O₂雰囲気下でメタノール酸化性能が低下することを示し、Fig. 3上図の結果に符合する。これに対し、Pt_{0.56}C_{0.44}電極の場合、酸素雰囲気下のメタノール酸化電流は不活性雰囲気下より常に大きい。つまり、Pt-C電極で起こる酸素増感メタノール酸化現象は過渡現象ではなく、継続して起こると言える。

これらの試料の物性は、X線回折(XRD)、透過電子顕微鏡(TEM)、原子間力顕微鏡-電気力顕微鏡(AFM-EFM)、X線光電子分光(XPS)で評価した。XRD測定から、スパッタされたPtの多結晶構造がC量の増加とともに崩れ、アモルファスに近づくことが示唆された。また、TEM、およびAFM-EFM測定から、PtとCはナノ粒子レベルで相分離し、Ptの粒子径はC含有量の増加とともに減少することがわかった。さらに、XPS測定では、サンプルのPt 4fピークがC量の増加と共に高エネルギー側にシフトした。これらのPt:C比率に対する物性の変化は、N₂雰囲気下のメタノール酸化性能や反応中間体であるCOのPt表面からの酸化除去に影響する[20,21]。

一方、Fig. 3で述べたように、酸素増感メタノール酸化は低いO₂還元性能に関係すると予想される。そこで、O₂還元ボルタムグラムを0.1 mV s⁻¹の掃引速度で測定し、O₂還元性能とPt:C比率の関係を検討した。Fig. 6の挿入図は、O₂飽和0.5 mol dm⁻³ H₂SO₄中で測定したO₂還元ボルタムグラムを示す。いずれの試料においても、O₂還元拡散限界電流が0.85 V vs. NHE付近から認められる。このとき、O₂還元拡散限界電流密度($i_{AS,lim}$)は、Fig. 6のプロットに示すように、C含有量の増加に伴って減少する。この結果は、O₂還元性能がC含有量の増加とともに低下することを示す。しかし、PtとPt_{0.56}C_{0.44}試料のターフェルプロットの傾きは、いずれの場合も高電位で-60 mV/dec、低電位で-120 mV/decと同一であった。この結果は、O₂還元の律速段階や反応機構が、C含有量に関係なく一般的なPt電極と同様であることを示す[22]。

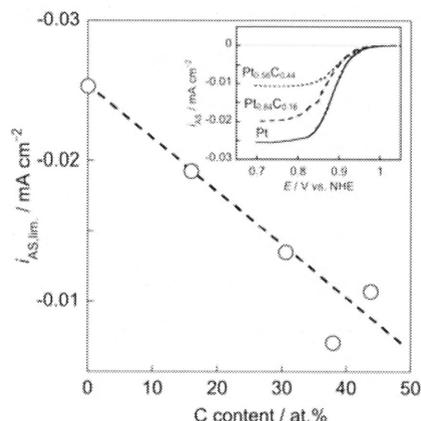


Fig. 6 Area-specific diffusion-limited current density ($i_{AS,lim}$) of O_2 reduction in O_2 -saturated $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ solution as a function of carbon content of the Pt-C co-sputtered electrode. Scan rate: 0.1 mV s^{-1} . The inset shows the obtained O_2 reduction voltammograms at room temperature.

最近、Pt合金の O_2 還元速度が、ターフェル勾配が同じであってもPtの1.5~5倍に増加することが報告された[23]。この報告において、 O_2 還元速度が異なる要因は、 O_2 還元の間体として生成するOHの被覆率から説明された。つまり、Pt合金における高 O_2 還元速度は、Pt上の低OH被覆率によるターンオーバーの増加に起因する。この報告に従うと、Fig. 6に示す $i_{AS,lim}$ の低下は、Pt上に残存するOH量がC含有量の増加に伴って増加することを示唆する。

上記の結果を基に、酸素増感メタノール酸化機構は以下のように考察される。メタノール酸化では、COが反応中間体として主に生成する[24]。このCOは、 $\text{Pt-CO} + \text{Pt-OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^-$ に従って酸化除去される[24]。一方、Fig. 6で述べたように、 O_2 雰囲気中では、より多くのOHがC含有量の高いPt-C電極上に存在する。その結果、OHによるCOの酸化除去頻度は増加し、PtのCO被毒が抑制される。この効果により、酸素増感メタノール酸化が起こると考えられる。

5.2 MRFC用カソード触媒の研究: Pt/C触媒上での選択的酸素還元

これまで、メタノール存在下で O_2 還元性能が低下しない電極触媒として、 Ru_xSe_y , $\text{Mo}_4\text{Ru}_2\text{Se}_8$, $\text{Mo}_4\text{Ru}_y\text{S}_z$, $\text{Mo}_4\text{Rh}_y\text{S}_z$ 等が見出されている[25]。これらの触媒は、MRFCカソード触媒として有用であるものの、その O_2 還元性能は、DMFCカソードで一般的に使用されるPt系触媒ほど高くない。つまり、MRFCカソードにおいて

も、Pt触媒の使用は不可欠である。そこで、Pt粒子径の異なる3種類のPt/C触媒(PTC1: Pt担持量20 wt.%, PTC4: 50 wt.%, PTC6: 50 wt.%, 田中貴金属)を用いて、メタノール存在下でも選択的に O_2 還元が起こるPt触媒を探索した。

Fig. 7は、Ar雰囲気メタノール酸化ボルタムグラム(カーブa)と O_2 還元ボルタムグラム(メタノールあり:カーブb、なし:カーブc)を示す。PTC1の場合、メタノール存在下の O_2 還元は、メタノールを含まない電解液中の O_2 還元開始電位に近いところから始まる。この結果は、 O_2 還元が選択的に起こることを示唆する。これに対し、PTC4のメタノール存在下での O_2 還元開始電位は、Ar雰囲気メタノール酸化開始電位に近い。このとき、 O_2 存在下で得られるメタノール酸化電流は、Ar雰囲気と比べて大きく低下しない。この結果から、PTC4は選択的メタノール酸化特性を有すると言える。なお、PTC6にお

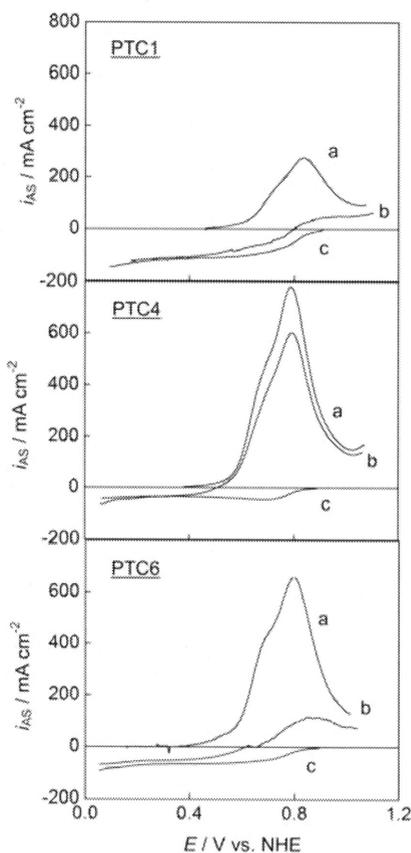


Fig. 7 Methanol oxidation voltammogram in Ar-saturated 1 mol dm^{-3} methanol + $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ (curve a) and O_2 reduction voltammograms in O_2 -saturated 1 mol dm^{-3} methanol + $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ (curve b) and $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ (curve c) obtained for PTC1, PTC4, and PTC6. The sweep rate and temperature were 10 mV s^{-1} and room temperature.

けるメタノール存在下の O_2 還元開始電位は、カーブaとカーブcの中間に位置する。従って、PTC6は O_2 還元選択特性、およびメタノール酸化選択特性のいずれも有しない。

Pt/Cの物性は、XRD測定により評価した。Fig. 8に示すように、いずれのパターンにも、Ptの面心立方構造に由来するピークが観測される。しかし、ピーク強度や半値幅は、試料によって異なる。そこで、 39.9° 付近のPt(111)ピークとシェラー式から、担持されたPtの粒子径を求めた。その結果、粒子径は、PTC1: 1.3 nm、PTC4: 4.1 nm、PTC6: 6.2 nmと見積もられた。これらの粒子径とFig. 7のボルタムグラムの比較から、Pt粒子径が小さいほど選択的 O_2 還元が起こり易いと考えられる。なお、PTC1は、PTC4、PTC6に比べPt担持量も少ない。この担持量の違いも選択的 O_2 還元反応に関係すると推測される。

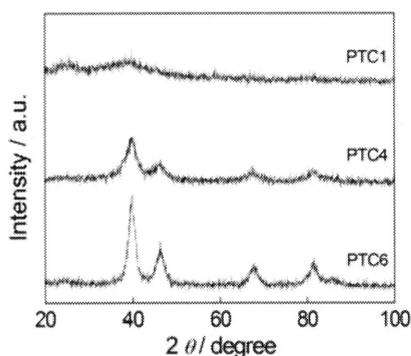


Fig. 8 XRD patterns of PTC1, PTC4, and PTC6.

6. おわりに

小型軽量のエネルギー源として注目されてきたDMFCであるが、メタノールクロスオーバーに代表される問題が、その普及を阻んでいる。本稿では、DMFC開発小史、メタノールクロスオーバーのメカニズム、そして問題を克服する技術としてMRFCを取り上げた。さらに、MRFC実用化のための反応選択性電極触媒の研究開発状況について紹介した。DMFCが真に普及するためには、新しいシステムだけでなく機能性材料の開発も不可欠である。本稿がその一助となれば幸いである。

参考文献

1. M. Hogarth: "Fuel Cell Technology Handbook", ed. by G. Hoegers, CRC Press, (Boca Raton, 2003) Chap.7.
2. R. W. Glazebrook: J. Power Sources, **7**, 215-256 (1982).
3. 田村, 津久井, 加茂, 工藤: "日立評論", **66**, 49 (1984).
4. J. Larminie and A. Dicks: "Fuel Cell Systems Explained", Wiley (Chichester, 2000) Chap.4.
5. "Fuel Cell Handbook, 6th Ed.", ed by DOE/NETL, EG&G Technical Services (Morgantown, 2002) Chap.3.
6. A. J. Appleby and F. R. Foulkes: "Fuel Cell Handbook", Van Nostrand Reinhold (New York, 1989) Chap.2.
7. K. Kordesch and G. Simader: "Fuel Cells and Their Applications", VCH (Weinheim, 1996) Chap.3.
8. A. M. Affoune, A. Yamada and M. Umeda: J. Power Sources **148**, 9-17 (2005).
9. K. Tsurutani, T. Take and M. Umeda: Electrochemistry **75**, 133-136 (2007).
10. C. Lamy, A. Lima, V. LeRhun, F. Delime, C. Coutanceau and J.-M. Léger: J. Power Sources **105**, 283-296 (2002).
11. D. C. Papageorgopoulos, F. Liu and O. Conrad: Electrochim. Acta **53**, 1037-1041 (2007).
12. A. Kulprathipanja, J. Field, J. Martin, J. Choi and P. Zelenay: 2006 Fuel Cell Seminar Poster Session 2 "Low Temperature Fuel Cells", 2006 Fuel Cell Seminar Organizing Committee, (Hawaii, 2006).
13. K.-W. Park, J.-H. Choi, K.-S. Ahn and Y.-E. Sung: J. Phys. Chem. B **108**, 5989-5994 (2004).
14. M. Umeda, H. Ojima, M. Mohamedi and I. Uchida: J. Power Sources **136**, 10-15 (2004).
15. M. Alvisi, G. Galtieri, L. Giorgi, R. Giorgi, E. Serra and M. A. Signore: Surf. Coat. Technol. **200**, 325-1329 (2005).
16. M. Inoue, H. Shingen, T. Kitami, S. Akamaru, A. Taguchi, Y. Kawamoto, A. Tada, K. Ohtawa, K. Ohba, M. Matsuyama, K. Watanabe, I. Tsubone and T. Abe: J. Phys. Chem. C **112**, 1479-1492 (2008).
17. A. J. Bard and L. R. Faulker: "Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, 2nd ed.", Wiley, (New York, 2001) p. 166.
18. W. Vielstich, V. A. Paganin, F. H. B. Lima and E. A. Ticianelli: J. Electrochem. Soc. **148**, A502-A505 (2001).
19. L. Colmenares, E. Guerrini, Z. Jusys, K. S. Nagabhushana, E. Dinjus, S. Behrens, W. Habicht, H. Bönnemann and R. J. Behm: J. Appl. Electrochem. **37**, 1413-1427 (2007).
20. Y. Takasu, N. Ohashi, X.-G. Zhang, Y. Murakami, H. Minagawa, S. Sato and K. Yahikozawa: Electrochim. Acta **41**,

- 2595-2600 (1996).
21. Y. Y. Tong, H. S. Kim, P. K. Babu, P. Waszczuk, A. Wieckowski and E. Oldfield: *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 468-473 (2002).
22. A. Parthasarathy, C. R. Martin and S. Srinivasan: *J. Electrochem. Soc.* **138**, 916-921 (1991).
23. U. A. Paulus, A. Wokaun, G. G. Scherer, T. J. Schmidt, V. Stamenkovic, V. Radmilovic, N. M. Markovic and P. N. Ross: *J. Phys. Chem. B* **106**, 4181-4191 (2002).
24. H. A. Gasteiger, N. Marković, P. N. Ross, Jr. and E. J. Cairns: *J. Phys. Chem.* **97**, 2020-12029 (1993).
25. C. Lamy, C. Coutanceau and N. A. Vante: "Electrocatalysis of Direct Methanol Fuel Cells", ed. by H. Liu and J. Zhang, Wiley-VCH, (Weinheim, 2009) Chap. 7.