

DMFC/LIBハイブリッド電源システムの開発

Development of DMFC/LIB Hybrid Power Supply System

三井雅樹 Masaki Mitsui 植田英之 Hideyuki Ueda 松田博明 Hiroaki Matsuda 秋山崇 Takashi Akiyama

要旨

屋内、屋外を問わず持ち運ぶことが可能で、かつ静音・クリーンな創エネルギー電源の開発が望まれている。この要望に応えるために、100 W級の直接メタノール型燃料電池を搭載したポータブル電源システムの開発を行っている。本システムは、さまざまな出力範囲のアプリケーションに対応できるように、直接メタノール型燃料電池と高出力リチウムイオン電池とのハイブリッド方式を採用している。

燃料電池スタックの燃料および空気流路と、空気供給量制御の最適化により、電極面内での発電不均一化という課題を解決し、100 Wの安定発電を実現した。また、5000時間運転後の出力維持率80%以上を達成し、高耐久性を実現した。

Abstract

A quiet and clean power-generation system which can be used both indoors and outdoors and is easily carried by hand is expected to be developed. To satisfy this demand, we are developing a portable power-generation system equipped with a direct methanol fuel cell. This system is a hybrid power system with a 100 W-class direct methanol fuel cell and a lithium ion battery to enable use in applications requiring various power ranges.

Stable 100 W generation was achieved by optimization of the structure of fuel and air channels in the fuel cell stack and of the air supply rate control. Moreover, high durability of over 80 % power retention after 5000 hours of operation was also achieved.

1. はじめに

燃料電池は、既存の内燃機関を利用した発電装置に比べて、①動作音が静か②排気ガスがクリーン③二酸化炭素の排出量が少ない、などの利点があり、太陽光や風力のように天候の影響を受けない、次世代の分散型創エネルギーデバイスの1つとして、その普及が期待されている。

現在、可搬型の燃料電池については、さまざまな種類の燃料が検討されており、メタノールや水素、水素化ホウ素ナトリウム、液化ブタン、蟻酸などが挙げられる。その中でも、メタノールを燃料として直接アノードに供給する直接メタノール型燃料電池 (DMFC: Direct Methanol Fuel Cell) は、燃料エネルギー密度が高いことから、水素を生成するための改質器が不要であることから、モバイル機器用電源やポータブル電源に適している。

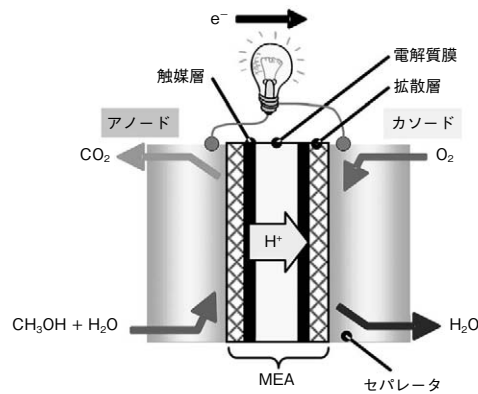
当社はこれまで、ノートパソコンなどのモバイル機器用の電源として、10 W ~ 20 W級のDMFCシステムの開発を行ってきた[1]。一方で、モバイル用途以外にもDMFCの使用可能性を探索した結果、屋内、屋外を問わず持ち運んで使用できる出力100 W級のポータブル電源の需要があることを見いだした。

そこで、モバイル機器用DMFC開発で培った小型化技術を展開し、100 W級のDMFCユニットを開発するとともに、DMFCと高出力リチウムイオン電池 (LIB:

Lithium Ion Battery) のハイブリッド制御を行うことにより、100 Wから1 kWレベルまでのさまざまなアプリケーションに対応可能なポータブル電源システムの開発に取り組んだ。

2. DMFCの原理

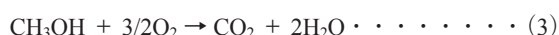
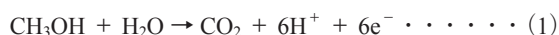
DMFCは、第1図に示すように、電解質膜の両側に触媒層と拡散層を含むアノード電極およびカソード電極をそれぞれ配置した膜電極接合体 (MEA: Membrane Electrode Assembly) をセパレータで挟み込んだ構造を有している。MEAの両側には、燃料および空気を電極面



第1図 DMFCの動作原理 Fig. 1 Operating principle of DMFC

内に分配させるための流路を形成したセパレータが配置される。

アノード電極では、(1)式のように、メタノールと水が反応して二酸化炭素、プロトン(H⁺)および電子(e⁻)が生成する。アノード電極で生成したプロトンは電解質膜を通してカソード電極に到達し、電子は外部回路を経由してカソード電極に到達する。カソード電極では、(2)式のように、空気中の酸素、プロトンおよび電子が結合して水を生成する。燃料電池全体の反応式は、(3)式のようなになる。

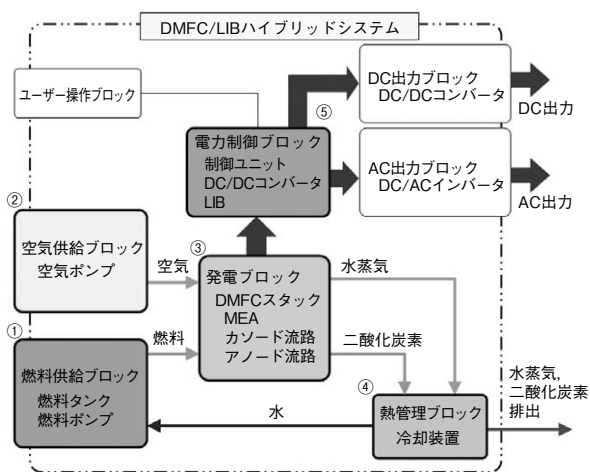


3. DMFC/LIBハイブリッド電源システムの構成

3.1 システム概要

第2図に、システムブロック図を示す。システムは5つの主要ブロックで構成され、次の手順で電力が供給される。

- ① 燃料タンク内のメタノールとシステム内に蓄えられた水を混合し、燃料ポンプによって発電ブロックに供給する。
- ② 空気ポンプによって発電ブロックへ空気を供給する。
- ③ 発電ブロックは、第1図に示すような単セルが複数直列に積層されたDMFCスタックで構成され、燃料と空気が供給された状態で、発電が開始される。
- ④ カソード電極からの排気に含まれる水分を一部回収し、余分な水蒸気と二酸化炭素をシステム外へ



第2図 DMFC/LIBハイブリッドシステムブロック図
Fig. 2 Block diagram of DMFC/LIB hybrid system

排出する。

- ⑤ DMFCスタックの発電電力を、DC/DCコンバータで調整し、LIBに充電する。また、DC/ACインバータや出力用DC/DCコンバータへ出力する。

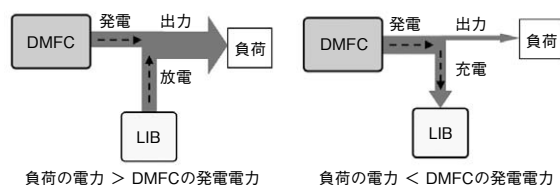
3.2 DMFC/LIBのハイブリッド運転

DMFCは燃料エネルギー密度が高く、単位燃料量当りの運転時間が長いというメリットがある。しかし、負荷の急激な変化に対する応答性が悪く、瞬時に高出力を発生できないというデメリットがある。また、高出力のDMFCは多量の貴金属触媒を必要とし、高価になるという問題がある。

二次電池は、瞬時に高出力を放電できるというメリットがあるが、二次電池の中でも最もエネルギー密度の向上が進んだLIBであってもDMFCには及ばない。DMFCとLIBとのハイブリッド方式にすることによって、互いのメリットを生かし合うことができる。つまり、長時間運転が可能で、かつ瞬時に高い電力の供給が可能な電源システムを構築することができる。

第3図に、DMFC/LIBのハイブリッド運転について示す。負荷の電力がDMFCの発電電力を超える場合は、DMFCとLIB両方から負荷へ電力を供給する。反対に負荷の電力がDMFCの出力電力を下回る場合、DMFCのみから負荷へ電力を供給するとともに、DMFCの余剰電力をLIBに充電する。

さらに、LIBの過放電や過充電を防止するために、LIBの充電状態(SOC: State Of Charge)に応じてDMFCの発電電力を調整する。SOCが低い場合は、DMFCを最大出力で発電してLIBに充電する。これにより、過放電を防止する。逆にSOCが高い場合は、DMFCの発電電力を低減して、SOCが満充電に近づくDMFCの発電を停止する。これにより、過充電を防止する。この状態から、負荷の電力によってSOCが低下した場合、DMFCの発電を再開する。



第3図 DMFC/LIBのハイブリッド運転
Fig. 3 Hybrid of DMFC/LIB

4. 100 W級DMFCの課題

DMFCの課題は、メタノールが電解質膜を透過し、カソード電極に達するメタノールクロスオーバー（MCO：Methanol Cross Over）現象である。アノード電極で反応せず、カソード電極に達したメタノールは、カソード電極に供給される酸素によって酸化されるため、発電電圧が低下して、発電効率低下の原因となる。また、カソード電極では、電気化学反応で生成した水のほかに、MCO由来のメタノールから生成した水が加わるため、電極および流路が水で閉塞されて空気の供給を阻害し、発電性能が低下することがある。

従来の10 W～20 W級DMFCの技術を100 W級へ展開するためには、電極面積と積層数の拡大が必要であり、どちらもスタック内部の発電不均一化による発電出力の低下や不安定化が懸念された。

特に、電極面積を拡大した場合、電極面内での燃料および空気の分配性が悪化する傾向があり、電極面内で発電の不均一化が生じる。これにより、電極の一部でMCO量が増加して、発電効率が低下したり、カソード電極において、水による拡散層と流路の閉塞（へいそく）が局部的に発生して、発電が不安定になると考えられる。また、このような発電不均一は、電極の局所的な劣化を加速し、耐久性の低下につながる。

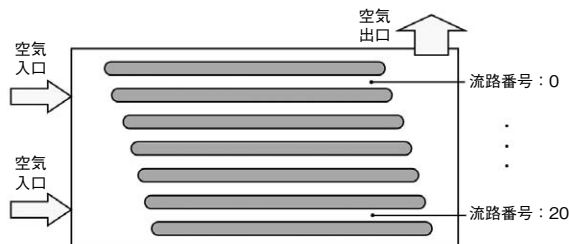
100 W安定出力と高耐久性を実現するために、カソード電極側での空気分配性の改善とアノード電極側での燃料分配性の向上が課題であり、流路構造を中心に改善の取り組みを行った。また、カソード側に関しては、空気供給ブロックのポンプ制御を含めた取り組みを行った。

4.1 カソード電極の空気分配均一化

[1] カソード流路の最適化

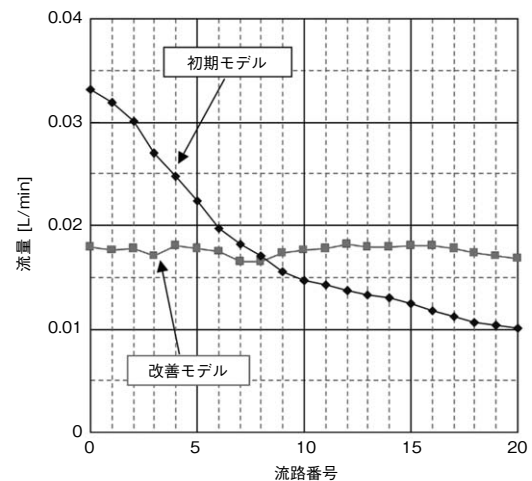
カソード流路は、低圧力損失と、電極面内での空気流量ばらつきが小さいこと、つまり分配性が良いことの両立が課題である。

空気入口から出口までの単一流路で構成する従来の



第4図 直線並行流路 初期モデル

Fig. 4 Initial model of straight parallel channel



第5図 空気分配のシミュレーション結果

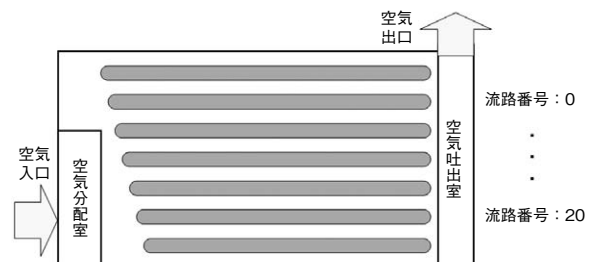
Fig. 5 Simulation results of air distribution

サーペンタイン流路では、圧力損失が過大となり、空気ポンプの消費電力が著しく増加する問題があった。そこで、圧力損失低減に有効な直線並行流路構造を検討した。この構造の課題は、各直線流路への均一空気分配である。流路間の空気流量ばらつきの計測は困難であるため、流体シミュレーションを活用して、その課題解決に取り組んだ。

第4図に、直線並行流路の初期モデルの構成を示す。空気入口の数が多いほど、空気分配性が良いと考えていたため、空気入口を2箇所設けた。また、各直線流路の圧力損失を同一にするため、各直線流路長を同一にした。

しかし、第5図に示すように、流路番号0の流量が最も多く、流路番号20に向かうに従い流量は減少するというシミュレーション結果が得られた。これは、空気出口に近い流路（流路番号0）は、空気入口から出口までの直線流路以外の流路を含めた総経路が短いため圧力損失が小さく、逆に空気出口から遠い流路（流路番号20）は空気入口から出口の総経路が長く圧力損失が大きいためである。

第6図に、上記の課題を改善した流路構成を示す。空



第6図 直線並行流路 改善モデル

Fig. 6 Improved model of straight parallel channel

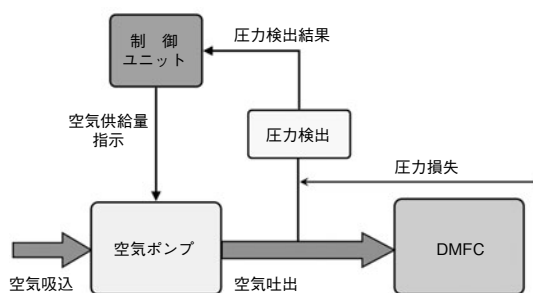
気がいずれの流路を通過しても圧力損失が同一になるよう、空気の入口を1箇所にし、分配室および吐出室を設けた。第4図とは異なり、直線部の流路長には変化をもたせた上で、おのおのの形状、流路長、溝幅、溝深さなどをシミュレーションにより最適化した。

第5図に、初期モデルと改善モデルの各直線流路の空気流量シミュレーション結果を示す。改善モデルでは、各直線流路間の空気流量のばらつきを10%以下に抑えることができた。また、圧力損失は1kPa以下であり、空気ポンプの消費電力の増加を抑制することができた。

〔2〕 空気供給量の安定制御

DMFCを安定的に発電させるためには、安定した空気供給量を確保する必要がある。特に、カソード流路が水で閉塞した場合でも要求される流量を確保することが重要である。一般的な空気供給量の制御は、空気ポンプの吐出部に流量センサを設け、流量の検出結果に基づいて空気供給量を一定化させる方式で行われる。しかし、流量センサを使用した場合、①流量検出部の径が小さいため圧力損失が大きい ②流量検出のために大きなスペースが必要 ③高価、の3点が課題である。

そこで筆者らは、流量センサを使用しない空気供給量制御方式を開発した。空気供給量制御の構成を、第7図に示す。カソード流路を通過する空気および水の気液2相流によって生じる圧力損失を検出し、その結果に基づいて空気供給量を一定化させるように空気ポンプを制御する方式である。この結果、カソード流路が水で閉塞し、圧力損失が増加した場合においても安定した空気供給量の確保が可能となった。



第7図 空気供給量制御の構成
Fig. 7 Composition of air supply control

4.2 アノード電極の燃料分布均一化

〔1〕 電流密度分布解析

DMFCのアノード流路は、液体成分を多く含んだ流体が通過するため、カソード流路に比べて流速が遅く、大きな燃料濃度分布が存在すると考えられる。したがって、アノード流路としては、単一のサーペンタイン流路を選

択し、実験とシミュレーションの双方を活用しながら、電極面内での電流密度分布の把握とその改善に取り組んだ[2][3]。

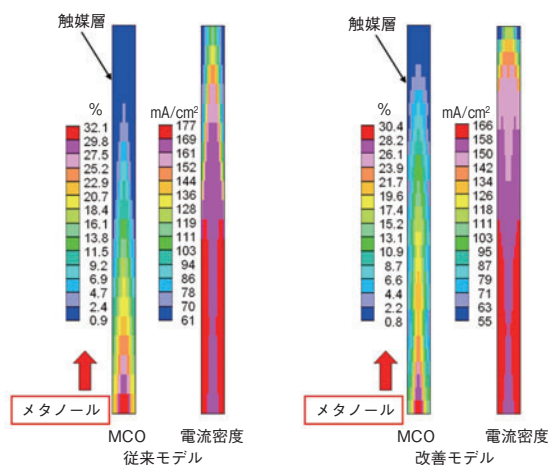
実験では、電極面全体に対して、集電体を複数に分割した分割集電体を配置し、おのおのの集電体に流れる電流密度を測定し、電極面内の電流密度分布を得た。シミュレーションでは、流路とMEAの物性値をあらかじめ設定した三次元のモデルセルを構築し、反応物質の供給量や発電電流のパラメータを与えたのち、セル内での電気化学反応と気液2相流による反応物質、生成物質の移動を計算することで、電流密度分布のほか、メタノール濃度、酸素濃度、MCO量の電極面内の分布を得た。

その結果、燃料入口付近では燃料濃度が高いためにMCO量が非常に大きく、燃料出口付近では燃料濃度が低いために濃度過電圧が増加して、発電効率が低下していることがわかった。

〔2〕 電流密度分布の均一化

触媒層において、メタノール燃料の入口と出口での濃度差を低減するため、燃料入口付近でのMCO量を低減させる新たな流路の検討を行った。燃料入口付近では、流路からMEAへ供給される燃料量を制限し、燃料出口付近では、MEAへの燃料供給量を増加させるような構成とした。簡単のため、流路が一直線状の簡易モデルで行ったシミュレーションの結果を、第8図に示す。左から順に、従来モデルのMCO量分布、電流密度分布、改善モデルのMCO量分布、電流密度分布のシミュレーション結果である。

改善モデルでは、燃料入口付近のMCO量が低減され、触媒層における濃度分布が均一化方向に改善された。このため、電流密度分布が均一化方向に改善されたと考え

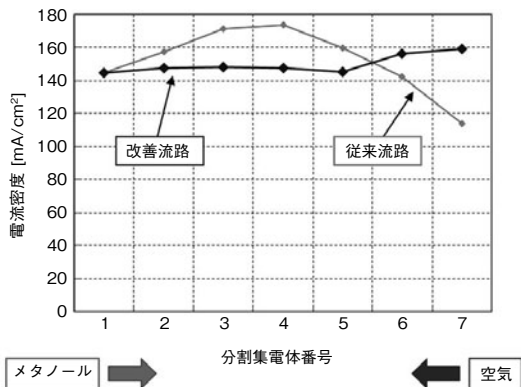


第8図 発電電流密度分布シミュレーション
Fig. 8 Simulation results of current density distribution

られる。

改善モデルでのシミュレーション結果に基づいて、実際にDMFCセルを作製し、電流密度分布を測定して効果を検証した。結果を第9図に示す。

DMFCセルのメタノール燃料入口から出口にかけて、分割集電体を7つ配置し、1～7と番号を付与した。シミュレーションと同様に、従来流路を用いたセルに比べて、改善流路を用いたセルは電流密度分布が改善されており、発電電力が2.4%、発電効率が7.8%向上した。



第9図 電流密度分布の測定結果

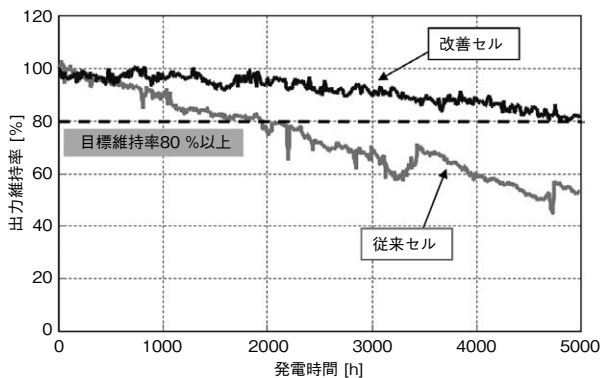
Fig. 9 Measurement result of current density distribution

5. 耐久性

上記のように電流密度分布を改善したセルの耐久性向上効果を確認するため、1日8時間のDSS (Daily Start and Stop) 発電試験を実施して、従来セルと耐久性を比較した。目標は、5000時間発電後の出力維持率80%以上に設定した。第10図に結果を示す。

改善セルの出力維持率は5000時間経過後で81.9%であり、従来セルに比べて大幅に向上している。

4章で述べた通り、カソード電極での空気分配性を改



第10図 発電耐久性

Fig. 10 Durability of power generation

善し、かつMCO量を低減したことによって、電極の局所的な劣化が低減され、長期間にわたって発電電力が維持できるようになったものと考えられる。

6. DMFC/LIBハイブリッドシステム試作機

上記のような開発技術を基に、DMFC/LIBハイブリッド電源システムの試作機を作製した。DMFCの出力は100 W、LIBの最大出力は700 Wである。第11図に、その外観写真を示す。システム内部は3章 第2図で示したブロックで構成される。おのおのの部品・ブロックの配置を最適化することによって、システム体積を17 L (外形寸法：幅36 cm×奥行19.7 cm×高さ24.2 cm)、重量を11 kgにすることができ、手軽に持ち運ぶことが可能なサイズ・重量を実現した。



第11図 DMFC/LIBハイブリッドシステム外観

Fig. 11 Outline of DMFC/LIB hybrid system

7. まとめ

シミュレーションにより、カソード流路とアノード流路の最適化を実施するとともに、カソード流路の水詰まりを空気供給量の安定制御によって解決し、100 W級DMFCの安定発電を実現した。また、MCO量の低減とカソード電極の空気分配性改善により、5000時間運転後の出力維持率81.9%を達成し、セル耐久性を向上した。

今後は、実使用条件に基づいた耐環境負荷試験などを実施することで、DMFC/LIBハイブリッド電源システムの完成度向上に取り組む。環境に優しく、だれでも手軽に使用できる便利なポータブル電源として商品化し、地球環境や社会への貢献を目指す。

参考文献

- [1] 秋山崇 他, “モバイル機器用メタノール直接形燃料電池,”
Matsushita Tech. Journal, vol.52, no.4, pp.79-83, 2006.
- [2] 松田博明 他, “直接メタノール型燃料電池の電極面内発電
分布の解析,” 第50回 電池討論会, 2009.
- [3] C. Y. Wang et al, “Mathematical modeling of liquid-feed direct
methanol fuel cells,” J. Electrochem. Soc. 150, A508, 2003.

執筆者紹介



三井雅樹 Masaki Mitsui
パナソニックグループ エナジー社
Energy Company of Panasonic Group



植田英之 Hideyuki Ueda
パナソニックグループ エナジー社
Energy Company of Panasonic Group



松田博明 Hiroaki Matsuda
パナソニックグループ エナジー社
Energy Company of Panasonic Group



秋山 崇 Takashi Akiyama
パナソニックグループ エナジー社
Energy Company of Panasonic Group