

常温型燃料電池の開発状況

State of R&D on Low Temperature Fuel Cells

竹 中 啓 恭*

Hiroyasu Takenaka

1. はじめに

各種の燃料電池は使用する電解質の種類、あるいは作動温度などによって分類されている。このうち、常温型燃料電池は後者による名称で、作動温度範囲が常温から100℃付近の燃料電池の総称として用いられる。このような燃料電池にはアルカリ性電解液水素・酸素燃料電池（アルカリ型燃料電池）、固体高分子電解質燃料電池（固体高分子型燃料電池）の他に、使用燃料によって呼称されているメタノール燃料電池、ヒドラジン燃料電池、アンモニア燃料電池などもその範囲に入る。しかし、後者の燃料別の燃料電池は燃料が高価あるいは汎用性に欠ける、また、現状技術では改質・分解によって水素含有燃料に変換して使用したほうが有利などの理由からその研究開発はそれほど活発ではない。そこで、ここでは代表的な常温型燃料電池であるアルカリ型燃料電池と、最近、再び注目されている固体高分子型燃料電池を取り上げ、常温型燃料電池の特徴と開発動向に触れる。なお、アルカリ型燃料電池の最近までの開発動向については便覧その他¹⁻⁴⁾に詳しくまとめられているので、ここではアルカリ型燃料電池と対比させながら固体高分子型燃料電池についてより詳しく記述することにする。

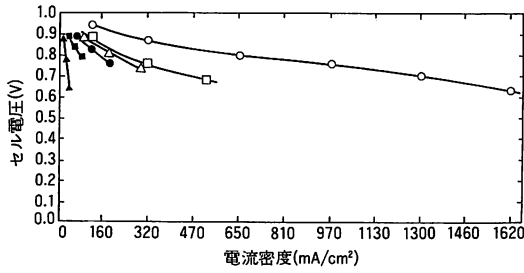
2. 歴史的背景と宇宙開発

19世紀前半、英国のグローブ卿が発明したといわれる燃料電池は、希硫酸の電解質溶液と白金電極を用いた酸性型燃料電池であった。その後、種々の燃料電池の試みがなされたものの、それほど注目されることなく時を経ていたが、1950年代後半から1960年代にかけて宇宙開発の機運が燃料電池開発を一挙に加速した。米国ジェネラル・エレクトリック（GE）社では1950年代の後半からイオン交換膜を電解質とする燃料電池（固

体高分子型燃料電池）の研究開発に着手し、開発した燃料電池は1960年の試験衛星、その後のジュミニ計画（1962～1965）、バイオサテライト計画（1964～1968）に搭載された。この意味で、燃料電池の歴史において初めて実用化されたのは固体高分子型燃料電池であった。ジュミニに搭載された電池の仕様は、出力1 kW（25V—40A）、16～45mA/cm²、0.78V（37mA/cm²）、361cm²、32セル、1～2 atm.、24℃であった。当初、使用された固体高分子膜はスチレン系のイオン交換膜であったため燃料電池の寿命が500時間程度と短かった。GE社では膜開発に注力したが、ちょうどその頃 Du Pont 社で熱的・化学的安定性に優れたフッ素樹脂系のイオン交換膜（Nafion[®]）が発明され、これを適用した燃料電池は、寿命が飛躍的に伸びバイオサテライトに搭載された。

一方、今日の燃料電池の基礎になったとも言われる燃料電池は水酸化カリウム水溶液を用いたアルカリ型燃料電池（ベーコン電池）である。開発者ベーコン（英国）は1952年に特許を取得し、1959年には5 kWの燃料電池の試験に成功している。1958年米国のユナイテッド・エアクラフト社（後のユナイテッド・テクノロジー（UT）社）がベーコン電池の特許権を獲得し宇宙船搭載用電源用に本格的な開発を進めた。PC 3 A と名付けられた改良型ベーコン電池がアポロ計画（1968～1972）の有人宇宙船に搭載された。この燃料電池の仕様は出力1.4～0.9kW、27～31V、365cm²、31セル、3～4 atm.、250℃、電解液は75～85% KOHであった。続いて、スペースシャトル計画（1970～1974）においてはPC17—Cと呼ばれるアルカリ型燃料電池が開発された。出力12～7kW、27.5V（0.86V、470mA/cm²）、465cm²、32セル、4 atm.、80～110℃、電解質はマトリックスに32% KOH を含浸保持したものが用いられた。以後、長寿命化、軽量化などの改良がなされ、現在、150℃、13.6atm.、1000mA/cm²、1.0 V、5 A/cm²、0.8Vの性能が得られることも示されて

*大阪工業技術試験所 機能応用化学部電解プロセス研究室長
〒563 池田市緑丘1—8—31



▲ 1965 GEMINI ■ 1969 Biosatellite
 ● 1973 Space Shuttle Technology
 △ 1975 NASA LRC
 □ 1975 NASA Technology Advancement Program
 ○ 1977 NASA Technology Advancement Program

図-1 GE社における固体高分子型燃料電池性能の変遷

いる。

NASAのスペースシャトル計画においてはアルカリ型だけでなくGE社による固体高分子型燃料電池の開発も補完的立場で進められ、図-1のように性能等が改良されたが、特性的にわずかにアルカリ型に及ばずスペースシャトルには採用されなかった。最終的にNASA、ジョンソンスペースセンターのもとでGE社が1977年に開発した燃料電池の仕様は、14kW (7kW, 2機), 28V—507A, 1022cm², 18X 2セル, 6 atm., 4.4kg /kWであった⁵⁾。その後、GE社は1984年、新エネルギー開発からの撤退を機に固体高分子型燃料電池および水電解部門をUT社に売却し開発を終了し

た。GE社の技術は、UT社のHamilton Standard Div. に引き継がれ、また、旧西ドイツの国防省がライセンスを取得し、Siemens社で潜水艦用電源として開発が進められていることとなった。

以上のように宇宙開発において固体高分子型燃料電池とアルカリ型燃料電池の技術は著しく発展し、1960年代の宇宙開発そのものに大きく貢献した。しかし、1970年前後になると宇宙用電源としての技術の確立と共に政府の開発予算が縮小方向となり、開発企業としては民生用への技術の転換を模索する必要があった。そのためには経済的視点から燃料および酸化剤を、宇宙用の純水素と純酸素から天然ガス等の改質ガスと空気に転換する必要があった。ところが、次節で記述するようにアルカリ型燃料電池はCO₂含有ガスを使用できないため、UT社ではリン酸型燃料電池の開発を別途開始することとなり、今日の燃料電池技術の著しい進歩のきっかけともなった。その後のアルカリ型燃料電池の動向は4節で述べるように将来純水素が安価に供給されるという考えの基に、主にヨーロッパ、日本で行なわれることになる。一方、GE社では民生用燃料電池の実用化の可能性がないと判断して上述のように開発を打ち切ったとされる。しかし、カナダのBallard社は固体高分子型燃料電池を改良することによって宇宙用だけでなく軍需や民生用に適用できるとの観点から、カナダ国防省の資金を得て1983年から研究開発を開始し、今日再び注目されるきっかけとなる開発

表1 アルカリ型燃料電池の特徴

長 所	短 所
1. 起動時間が短い。 2. 酸素還元反応が進みやすく、高効率率が得られやすい。 3. 必ずしも白金系触媒を必要としない。 4. 低温作動型であるため燃料電池材料の選択が容易で安価なプラスチックなどが使用できる。	1. CO ₂ により特性が劣化するため改質ガスなどの使用に不適。 2. 運転温度が低く、生成水が電解液に溶け込むなど電解液の濃度制御が必要。 3. 低温作動のため排熱利用が困難。

表2 固体高分子型燃料電池の特徴

長 所	短 所
1. 起動時間が短い(瞬時)。 2. 固体だけからなるため簡単な構造がとれ、メンテナンスが容易。 3. 両極室が膜で隔てられているので差圧に耐え高圧化が容易。 4. 低温作動型であるため燃料電池材料の選択が容易で安価なプラスチックなどが使用できる。	1. 膜が高価。 2. 膜の水分管理が必要。 3. 低温作動であるためCOの被毒を受ける。 4. 低温作動のため排熱利用が困難。

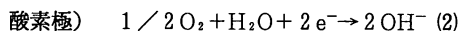
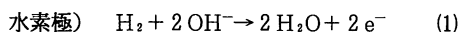
を行なった。

3. 燃料電池の特徴と技術動向

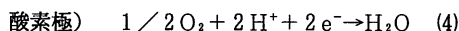
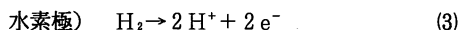
表1, 2にアルカリ型燃料電池, 固体高分子型燃料電池の特徴を掲げ, 以下に技術動向を交えながら説明する。

両燃料電池に共通な常温(～100℃)で作動し起動が早いという特徴は, 電気自動車などの輸送用電源や非常用電源などの用途を想定すると利点になり, また, 低温で作動するため材料の腐食が少なくかつ安価なプラスチックなどを使用できる利点を生じる。しかし, 逆にリン酸型や高温型燃料電池のように排熱を有効に利用することが困難になる側面も持っている。

アルカリ型の電極反応を単純化して記述すると,



一方, 固体高分子型のような酸性型では,



であり, 反応が異なる。水素電極反応の比較では(3)式の方が進みやすいが, 酸素還元反応の比較では(2)式の方が進みやすく, 全体としてアルカリ型の方が過電圧を小さくしやすい。前節の宇宙開発において固体高分子型がアルカリ型に性能面で遅れをとったのは, 電解質の抵抗の相違もあるが固体高分子型の方が反応過電圧が相対的に高かったためである。

3.1 アルカリ型燃料電池

電極触媒材料は固体高分子型のような酸性型では耐酸性の観点から白金などの貴金属系触媒に限定される。これに対してアルカリ型ではニッケルなども耐性をもつため必ずしも貴金属系の触媒を必要としない利点が生じる。ただし, 前述のUT社のPC17-Cでは水素極に白金-パラジウム(10mg/cm²), 酸素極に金-白金(20mg/cm²)を使用しており, その後, 担持量の低減には成功しているものの, 白金族金属以外の電極では宇宙用の特性が得られずこの意味で完全な脱貴金属は必ずしも成功していない。一般の水素触媒としては白金担持カーボン(0.3mg/cm²)や安定化处理した耐酸化性のラネーニッケル, 酸素極については白金担持カーボン(0.3mg/cm²)や銀担持カーボン(6～9mg/cm²)などが用いられている。このような経済性や実用性を考慮したアルカリ型水素-空気燃料電池の特性は100～150mA/cm²で0.7～0.75Vとみられている。

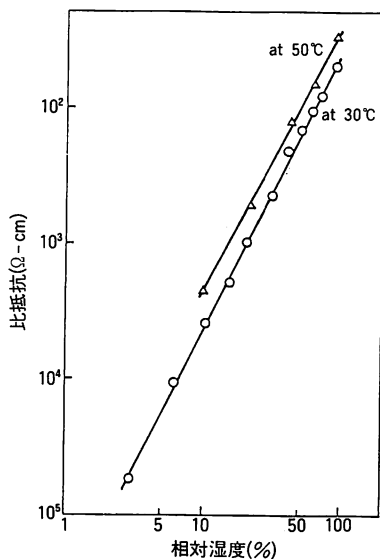
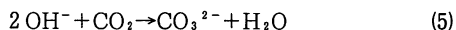


図-2 相対湿度と膜の比抵抗の関係(Nafion[®]R120)

アルカリ型においては, 電解液にCO₂が接触すると次式のように炭酸イオンが生成し, これがOH⁻やH₂Oの拡散を妨げて水素極の分極を高めたり, 電解液抵抗の増大などをもたらす燃料電池性能が低下する。

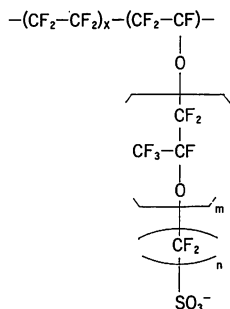


したがって, 燃料としては精製水素や食塩電解の副生水素など純水素が必要となる。酸化剤としては純酸素であれば問題がないが, 空気中には0.035%のCO₂が含まれているので, 空気を使用する場合にはCO₂を除去するか定期的に電解液を更新する必要がある。このCO₂による性能劣化がアルカリ型の最大の欠点であり, 化石燃料源水素や空気の精製コストが実用化を妨げるとの判断から, 米国, 日本などにおける燃料電池開発の主流がリン酸型や溶融炭酸塩型等に移行していった。

3.2 固体高分子型燃料電池

固体高分子型ではアルカリ型のようなCO₂による性能劣化がなく改質ガス等の燃料を使用することができる。しかし, 低温作動型であるため白金触媒のCOの被毒の程度がリン酸型より厳しくなるので, 燃料ガス中のCOは可及的に除去する必要がある。ただ, 白金触媒の耐久性という面から見れば, 低温作動であるためシンタリングや溶出が少なく, 長寿命が得られやすい。前記GE社の宇宙用燃料電池では6万時間以上の耐久性を確認している。

固体高分子型に用いられる電解質はNafion[®]膜のような化学的に安定なフッ素樹脂系のイオン交換膜で



Nafion[®]膜 : $m \geq 1, n = 2$

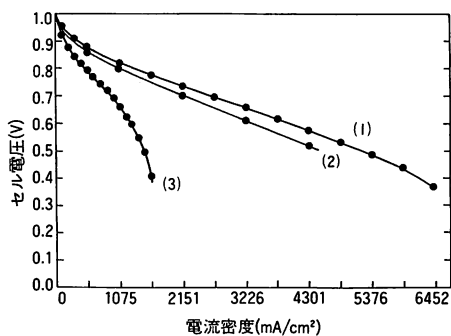
Dow膜 : $m = 0, n = 2$

図-3 パーフルオロイオン交換膜の一般式

ある。したがって、全固体からなる理想電池の一つであり、生成水による希釈や電解質ミストの処理など電解質溶液の使用の伴うシステムや複雑な電池構造が簡略化できメンテナンスも容易となる。しかし、膜は水蒸気分圧によって含水量が異なり、膜抵抗も図-2⁹⁾のように大幅に変化するため一定の含水率を保持する水分管理が必要である。水分管理は反応ガスを予め加湿する手段が取られる。このため、作動温度が高くなると水蒸気分圧が高くなって反応ガスの分圧が低下するので、良好な特性を確保するためには加圧型とならざるをえない。しかし、固体高分子型では電極間が膜で隔てられているため少なくとも数気圧以上の差圧に十分耐える特徴を持っているので、装置の加圧化はきわめて容易で技術的な問題は少ない。

従来、固体高分子型では、使用する白金触媒量が多い、膜コストが高いなど経済的欠点が指摘され、このことが宇宙開発以外の用途への研究開発の広がりを阻害する要因の一つになっていた。しかし、最近、以下のブレイクスルーによって固体高分子型が見直され研究開発が活発になりつつある。

白金担持量はかつては数十 mg/cm²であったが、GE社では 4 mg/cm²まで低減し、その後、他機関によって約半分に、さらに最近では 0.45 mg/cm²程度に低減できる可能性が示されている⁷⁾。電極触媒量の低減には触媒表面積そのものの増大と電解質—触媒—反応ガスの三相界面の増大が必要である。電解質溶液を用いる他の燃料電池では、表面積の大きな触媒担持カーボンを用い、電解質溶液が触媒層に浸透して三次元的反応界面が形成されるため三相界面面積も大きくなる。これに対して固体高分子型では電極反応の場所が膜と電極層が接触する界面近傍の狭い領域に限定される傾向にある。上記の低減は溶液状の Nafion[®] 組成物を



(1) Dow膜, H₂/O₂, 7.8atm., 102°C, 50cm²セル
 (2) Dow膜, H₂/O₂, 3.9atm., 85°C, 50cm², 6セル
 (3) Nafion[®]117, H₂/O₂, 3.9atm., 85°C, 50cm²

図-4 Ballard社の燃料電池特性

電極層に浸透塗布し反応面積の三次元化を図ったことと反応が支配的に起こる場所だけに白金担持量を多くすることで可能になった。

一方、膜に関しては、図-3に示すような構造を持つ線状ポリマーからなる膜が用いられる。従来Nafion[®]膜が用いられたが、最近、Dow Chemical社の膜(Dow膜)が開発され⁸⁾、固体高分子型燃料電池の特性が飛躍的に向上した。Nafion[®]膜は骨格部の一(CF₂)_x—の相互の結晶性で固体として存在する。多くの側鎖を導入すると構造的にその結晶性が弱くなり溶液化するため、イオン交換基濃度には制限がある(EW 1000程度)。交換基濃度を上げるためには構造的な影響の少ない短い側鎖を導入することが望ましい。Dow Chemicalでは、短い側鎖を導入するためのモノマーの合成法に成功し、より多くの交換基(EW 800程度)を導入した膜を製作した。図-4にNafion[®]膜との特性比較を示したが膜抵抗が低いため特性が大幅に向上し、きわめて高い出力密度が得られている⁹⁾。

Nafion[®]膜にしるDow膜にしる膜コストに関しては製造工程等を考慮すれば、将来的にも飛躍的なコストダウンは困難であろうと考えられる。しかし、図に示されたような高出力密度が得られれば、出力当りのモジュールコストはかえって安くなる可能性もある。

4. 最近の開発動向

スペースシャトル以後の燃料電池に関わるNASAの主なプログラムは、将来の宇宙開発においては宇宙ステーションなど長期滞在を想定するとMW級の電源が必要とされ、小型原子炉採用の不確実性から、太陽電池—水電解—燃料電池の組合せによる再生型燃料電

池の開発が必要と予想されている。このため、アルカリ型、固体高分子型とも研究開発がなされている。前者についてはUT社やLife System社（電解担当）が、後者については前述のUT社Hamilton Standard Div. が担当している。その他ヨーロッパでも宇宙用電源として検討されているが、ここでは、宇宙開発目的以外について、最近の資料など¹⁰⁻¹²⁾を加えて開発動向に触れる。

4.1 アルカリ型燃料電池

わが国では富士電機グループが1978年から水素利用技術としてサンシャイン計画の下で、1981からは省エネルギー技術として研究開発を進め1kW（100A-10V）の試験を行なった。1985年からは自社で非常用電源として開発を進め、7.5kW、3.6kW（130A-28V）の燃料電池の試作運転を行なった。

ヨーロッパでは、1976年からベルギーのELENCO社が主に電気自動車用電源や小容量電源用として、旧西ドイツのSiemens社が潜水艦用や非常用電源を目的に開発を進めている。ELENCO社がアルカリ型を選択したのは、ヨーロッパでは米国と異なり燃料としての水素がより早く普及する、リン酸型は早晚溶融炭酸塩型や固体電解質型に転換されると予測されるのに対し、アルカリ型は高性能が得られやすく、材料選択が容易でかつ低温で起動が早く輸送用に適する特徴を持つためそれらと競合しないとの判断によるとされている。1983~1986年に11kWの燃料電池システムを電気自動車に搭載し走行試験を行なっている。環境的、経済的視点から市バスへの適用は魅力的と考え、1988年からユーレカ計画に基づきアムステルダム市の燃料電池バスのプロジェクトを開始している。

一方、Siemens社では白金を使用しないアルカリ型の研究を長年行っており、1987-1988年には海軍の潜水艦の100kWシステムを搭載し実証試験を行なった。その他、アルカリ型の研究開発はヨーロッパにおいて比較的盛んであり、基礎研究や解析研究がいくつかの研究機関でなされている。

4.2 固体高分子型燃料電池

カナダのBallard社は1980年から研究を開始し1984年からカナダ国防省の委託で本格的な研究開発を進めた。MKI（電極面積31.25cm²）からMKV（232cm²）までスケールアップを行い、1987年にはDow膜を入手して図-4のような高性能を実証した。現在、MKVのセルを基準に2.5~5kW（Nafion[®]117）、5~15kW（Dow膜使用でDow Chemical向け）を各ユーザー

表3 Ballard Power System社の共同プロジェクト

共同機関または提供先	目的および用途
カナダBC州政府 (Canada)	バス (輸送用)
BMR/SAIC	ミニバン (輸送用)
Chrysler	ビルディング (定置用)
Powertech	発電機 (軍用)
DND (Canada)	食塩電解副生水素利用
Dow Chemical (Canada)	潜水艦 (軍用)
Vickers (UK)	ビルディング (定置用)
British Gas (UK)	潜水艦 (軍用)
DOD (USA)	乗用車・バン (輸送用)
GM (USA)	乗用車 (輸送用)
Energy Partners (USA)	発電機 (定置用)
Moter-Columbus (EC)	乗用車 (輸送用)
Daimler-Benz (EC)	?
日本 (?)	

に供給する体制が取られている。Ballard社の共同プロジェクト及び用途を表3に示す。表からの固体高分子型の研究を行なっている機関および今後期待される用途を推し量ることができる。Ballard社自身はカナダBC州のプログラムで120kW（5kW×24）搭載のバスを現在開発中である。なお、プロトタイプPGS-103は、H₂/Air or O₂, 4.3atm., 70~75°C, 3kW, 24V, システム重量150kg, スタック重量43kg, 効率50%, H₂利用率は再循環システムでほぼ100%とされている。

米国DOEの移動用燃料電池のプログラムではGM社が中心になってメタノールを燃料とした50kWの固体高分子型燃料電池を搭載した乗用車あるいはバンの開発（1990~1997計画）が進められている。GMグループの他にはANLやLANLの国立研究所、Dow Chemical、Ballard社が参画している。International Fuel Cells社では商用リン酸型燃料電池で開発した低コストスタック部材をそのまま利用して10~100kW以上の潜水艦用発電装置用スタックを目指して開発している。

ヨーロッパでは表3の各社でBallard社から提供された燃料電池を用いて用途に応じた要素技術の開発を行なっている。Siemens社ではアルカリ型と共に、1983年にGE社の技術導入を行い主に潜水艦用の固体高分子燃料電池の開発を開始し、5kWスタック（電極面積1180cm², 11セル）の運転を行い、現在、20kW（H₂/O₂, Nafion[®], 42セル, 2atm., 0.72V, 550mA/cm²）の運転に臨んでいる。また、Dow膜を用いれば、大幅に出力密度が向上することも確認している。

日本では日本電池が基礎的な研究を行なった以外、技術の蓄積がないが、ここ数年各社で予備的な研究が進められている。大阪工業技術試験所でも実験セル

(H_2/O_2 , 6 atm., 90°C) で1.4~1.6W/cm²程度の出力密度を確認している。上述までの固体高分子型燃料電池の研究開発の国際的な拡大に呼応し、平成4年度からムーンライト計画で研究開発が開始されることになっている。

以上のように常温型燃料電池の用途は、かつては宇宙・軍用の特殊用途に限られていたが、最近の地球環境問題や米国の排ガス規制を背景に、輸送用電源等の用途を中心に期待が高まりつつある。また、今後の研究開発に待たなければならないが、高出力密度で高い発電効率も期待されるので、熱利用を考慮する必要のないその他の用途も期待される。

参 考 資 料

- 1) 電池便覧編集委員会編 (編集代表 松田好晴, 竹原善一郎); 電池便覧, 丸善 (1990) .
- 2) 高橋武彦; 燃料電池, 共立出版 (1984) .
- 3) A. J. Appleby, F. R. Foulkes, "Fuel Cell Handbook", Van Nostrand Reinhold (1989).
- 4) 小林 喬, 原嶋孝一; 平成元年電気学会全国大会要旨集, S. 13-17.
- 5) Solid Polymer Electrolyte Fuel Cell Technology Program (General Electric Co.), Final Report, NASA-CR-160734 (1980).
- 6) 竹中啓恭, 鳥養栄一, 川見洋二; センサ技術, 4, 56 (1984).
- 7) S. Srinivasan, D. J. Manko, H. Koch, M. A. Enayetullah, A. J. Appleby, J. Power Sources, 29, 367 (1990).
- 8) G. A. Eisman, J. Power Sources, 29, 389 (1990).
- 9) K. Prater, J. Power Sources, 29, 239 (1990).
- 10) Fuel Cell Seminar Abstr, (1990).
- 11) Proc. International Fuel Cell Conference, (1992)
- 12) Ballard Technical Reports.

共催行事ごあんない

「第29回日本伝熱シンポジウム」について

- | | |
|--|---|
| <ol style="list-style-type: none"> 1. 主 催 日本伝熱学会 2. 共 催 日本学会会議熱工学研究連絡委員会
日本機械学会, 化学工学会ほか 3. 開催日 平成4年5月27日(木)~29日(金) 4. 場 所 大阪国際交流センター
(〒543 大阪市天王寺区上本町8-2-6
TEL 06-772-5931,
FAX 06-772-7600) 5. 参加費 一般 事前申込 6000円
当日申込 7000円
学生・院生 事前申込 3000円
当日申込 3500円 6. 講演論文集代
一セット 8000円 (消費税含む)
ただし, 郵送は一セット8600円
(主催団体会員は, 1セット無料進呈) | <ol style="list-style-type: none"> 7. 懇親会 日時 5月28日(木)18:30~20:30
会場 なにわ会館
(講演会場から5分)
会費 事前申込 6000円
当日申込 7000円
(ただし同伴夫人は無料です) 8. 事前申込締切
平成4年5月8日(金) (消印有効) |
|--|---|
-
- 問い合わせ先
〒565 吹田市山田丘2-1
大阪大学工学部 産業機械工学科内
TEL 06-877-5111 (内線5109)
FAX 06-876-4975
(平井 秀一郎)