

# 燃料電池の今後

## Trend of Fuel Cell

太 田 健 一 郎\*

Ken-ichiro Ota

### 1. はじめに

燃料電池とは外部から燃料と酸化剤を連続的に補給しつつ、化学反応により得られる自由エネルギー変化を電気エネルギーに変換するシステムである。原理は乾電池と変わらないものの、電気エネルギー貯蔵よりは化学エネルギーを電気エネルギーに変換するエネルギー変換装置の意味合いが強い。研究の歴史は古く、前世紀の1839年のイギリスのグローブ卿の実験に始まり<sup>1)</sup>、我が国でも1935年に田丸らの研究発表がある<sup>2)</sup>。

燃料電池はこれまで、高い発電効率が期待されて、電力網に連係され、分散型発電装置としての位置づけで主に開発されてきた。しかし、大型火力発電の技術進歩、特にガスタービン発電の進歩は著しく、現在の燃料電池技術では、そのみの発電効率からは太刀打ちできない。一方、移動用、携帯用の電源は、ニッケル水素電池、リチウム電池の開発成功により、一段と注目を浴びようになり、この方面での燃料電池の活用が注目されるようになってきた。本稿ではこの燃料電池の原理から、今後の展望までを考えてみたい。

### 2. 燃料電池の原理と特徴

燃料電池では燃料と酸化剤から電気化学反応を用いて電気および熱エネルギーを取り出される。図1に燃

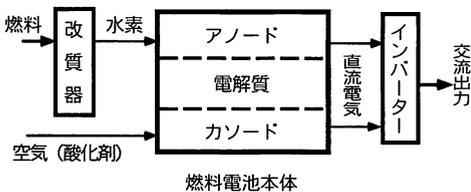
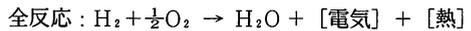
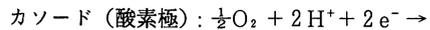
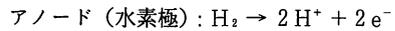


図1 燃料電池の基本構成

料電池の基本構成を模式的に示す。このシステムの基軸になるのは電気化学システムである電池本体であり、電子伝導体である2つの電極(酸化反応が起こるアノードと還元反応が起こるカソード)とイオン伝導体である電解質から構成される。

天然ガス等の化石燃料を用いる場合、現状の技術ではこれを電気化学的に活性な水素に改質する必要がある。アノード(負極)では燃料の酸化反応が起こり、通常は改質器によって作られた水素が酸化される。カソード(正極)では酸化剤の還元反応が起こり、通常は空気中の酸素が還元される。プロトン伝導性の電解質を用いると、次の反応が起こる。



全反応は水素と酸素から水ができる反応である。

図2にはこの水生成反応のエネルギー変化を示す。

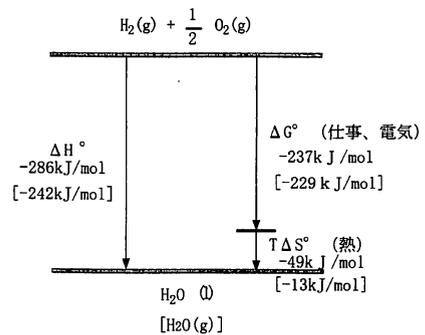


図2 水生成反応の仕事と熱 (値は25°C)

この反応は自発的に起こる反応であり、反応の際に外部にエネルギーを放出する。この放出されるエネルギー(ΔH, エンタルピー)は仕事(ΔG, ギブズ自由エネルギー)と熱(TΔS)に分けられる。原理的には、この仕事(ΔG)の減少分が燃料電池(電気化学シ

\* 横浜国立大学工学部物質工学科教授  
〒240-8501 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台79-5

表1 各種燃料の酸化反応・理論起電力・理論効率 (25°C)

燃料	反応	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)	理論起電力 (V)	理論効率 (%)
水素	$H_2(g) + 1/2 O_2(g) \rightarrow H_2O(l)$	-286	-237	1.23	83
メタン	$CH_4(g) + 2 O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2 H_2O(l)$	-890	-817	1.06	92
一酸化炭素	$CO(g) + 1/2 O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$	-283	-257	1.33	91
炭素 (グラファイト)	$C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$	-394	-394	1.02	100
メタノール	$CH_3OH(l) + 1/2 O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2 H_2O(l)$	-727	-703	1.21	97
ヒドラジン	$N_2H_4(l) + O_2(g) \rightarrow N_2(g) + 2 H_2O(l)$	-622	-623	1.61	100
アンモニア	$NH_3(g) + 4/3 O_2(g) \rightarrow 3/2 H_2O(l) + 1/2 N_2(g)$	-383	-339	1.17	89
ジメチルエーテル	$CH_3OCH_3(g) + 3 O_2(g) \rightarrow 2 CO_2(g) + 3 H_2O(l)$	-1460	-1390	1.20	95

テム)を用いると電気エネルギーとして外部に取り出される。この図で示す数値は25°Cでの水(液体)が生成するときのもの、[ ]内は水蒸気(気体)が生成するときのものである。原理的には、25°Cで得られるエネルギーの大部分が電気エネルギーに変換できる。燃料電池では化学エネルギーの変化を直接電気エネルギーに変換するが、乾電池と異なり電池容量の制約がなく、エネルギー源となる燃料、酸化剤を外部から連続供給することで半永久的に電気エネルギーを取り出すことが可能である。密閉型の乾電池が電気エネルギーを蓄える装置だとすると、燃料電池は電気エネルギーを得るエネルギー変換デバイスと考えることができる。

原理的に炭素を含む炭化水素は燃料電池の燃料となる。表1には燃料電池に関係しそうな燃料の酸化反応の25°Cにおける熱化学データ並びに燃料電池で作動させたときの理論電圧、電気エネルギーへの変換の理論効率(後で示す)を示す。ここで挙げた燃料に関してはいずれも電圧は1V程度であるが、電気エネルギーへの変換効率は多くは90%以上であり、室温のシステムとして、非常に高い値である。しかし、これらの燃料の中で、白金等の高価な触媒をふんだんに用いても常温で十分な電気化学的な活性を示すものは水素のみである。若干の反応を示すものはメタノール、ヒドラジン、ジメチルエーテルまでで、他の燃料は電池として利用できる早さでは反応しない。良好な電極触媒がない現状では、メタノールを燃料とする場合でもいったん水素に改質して利用した方が総合エネルギー効率は高くなる。原理的に可能な反応であるから、良好な電極触媒が見出されればいずれの反応も利用可能となる。

燃料電池による発電の特徴は主に次の通りである。

- (1) 理論発電効率が特に低温で高い。
- (2) 単セルの電圧が1V以下の直流電源である。大

出力を得るためには大電流、すなわち大量の物質を遅滞なく反応させる工夫が必要である。

(3) 電気化学システムは基本的に二次元反応装置であり、体積当たりの利用効率が悪い。

(4) スケールメリットが少ない代わりに、小型でも効率低下は小さい。また、電池本体は部分負荷の方が効率は高い。

(5) 環境負荷が小さく、低騒音・低公害発電システムである。特に窒素酸化物の排出はほとんどない。

この中で、発電効率の良さは燃料電池の特徴として最も注目されている点である。理論的なエネルギー変換効率としては

効率 = (得られた電気エネルギー) / (投入した燃料のエネルギー)

と考えられる。ここで、投入する燃料のエネルギーを評価するには燃料の持つ燃焼エンタルピーを用いる事になるが、燃料電池についてはHHV(高位発熱量)を用いるのが適当であろう。燃料のエネルギーは室温で評価すべきで、その際生成するものは水蒸気ではなく水である。この点、熱機関ではLHV(低位発熱量)を用いることも多く、効率の比較の際には注意を要する。今、単純に燃料として水素、酸化剤として酸素を用いる燃料電池を考えると、25°Cでは理論的に83%の効率が得られる。

燃料電池の理論効率は電池の作動温度で異なってくる。前述の水素-酸素燃料電池反応は発熱反応であり、高温になると得られる理論電気エネルギー( $\Delta G_T$ )は減少する。燃料電池の効率は温度上昇とともに低下するが、カルノー効率は向上する。常圧の水素酸素燃料電池では1,000K以上では熱機関の方が理論効率は高くなる。できるだけ多くの電気エネルギーを得るために理想的な燃料電池は常温作動であるが、現実にはそうはならない。燃料電池内では電気化学反応が起こっ

ており、これも他の化学反応と同様に室温付近では反応速度は必ずしも高くない。あるいは、十分な反応速度を得るためには白金を初めとした良好な電極触媒を欠かす事は出来ない。現状の技術ではリオン酸形燃料電池 (PAFC) (注：従来燃料電池の種類を表すのに型が用いられてきたが、本年燃料電池用語のJISが制定され、形の字を用いることになった。ここではこのJISに従った表記をする。)、固体高分子形燃料電池 (PEFC) など常温付近でプロトン伝導を利用する酸性電解質を用いるものは白金触媒に頼らざるを得ない。また、電解質中のイオン移動は伝導性を左右する重要な因子であるが、これも同一電解質を利用すると低温で小さくなる。

燃料電池の理論効率は高い値を示すが、実際に運転すると多くの点でエネルギー損失が起こる。改質器、インバータの効率もあるが、大きな損失は燃料電池本体にある。電気エネルギーは電圧と電気量の積であり、エネルギー効率は各々の因子に分けて考えられる。電気量に関しては反応物質あるいは電流の損失による電流効率としてあらわされ、電圧に関しては電池各要素の抵抗の電圧損失による電圧効率として示される。電流効率は燃料が起電反応に用いられないとき、あるいは電極間が短絡して内部の電気化学反応で得られた電流が外部に取り出せないときに低下する。PEFCで水素中の一酸化炭素を処理するために酸素を導入するが、ここで起こる水素の損失は電流効率の低下と考える事も出来る。また、PEFCあるいは直接形メタノール燃料電池 (DMFC) における燃料のクロスリークは電圧低下による電圧効率の低下だけでなく、電流効率にも影響を与え、二重の意味でエネルギー効率に影響を与えることになる。

これまでは燃料電池の性能を表すには電圧効率、

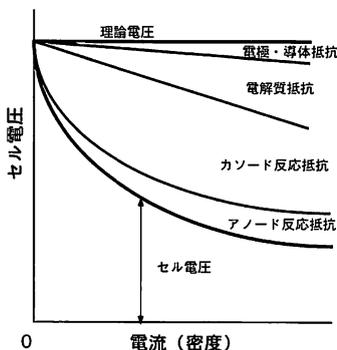


図3 燃料電池の電圧と電流の関係

あるいは電圧自体が用いられることが多かった。電流効率に比べて電圧効率低下がシステムの大部分の効率低下原因であるといえる。電圧効率は電池内での各種抵抗による電圧損失により低下する。図3にはこれを模式的に示す。抵抗成分にはカソードおよびアノードでの反応抵抗、電解質抵抗、電極あるいは導体の抵抗があり、電圧損失は電流増大とともに大きくなる。燃料電池が部分負荷、あるいは低負荷で運転されるときは電流が小さく、電圧損失も小さくなる。これが、低出力で効率低下が無い理由である。電池内で生成する抵抗のうち、電解質抵抗、電極導体の電気抵抗に関してはオームの法則が成り立ち、電流と電圧は直線関係が成り立つ。一方、カソード、アノードの反応抵抗は電流値により変化し、電流—電圧には直線関係は成り立たない。高効率発電を狙うなら、いずれの抵抗も小さくする必要がある。燃料電池の種類、運転状態により異なるが、これら4者のうち、電解質抵抗削減、カソード反応抵抗削減が高効率燃料電池開発上の大きな技術課題になる例が多い。電池出力を十分に高効率で得るためには、良好な電極触媒あるいは高い電気伝導性を有する電解質の開発が必要である。

### 3. 燃料電池の種類

燃料電池にはいくつかの種類があり、主に電解質により分類されている。表2にはその特徴をまとめて示す。200°C以下の低温形燃料電池の電極触媒はアルカリ形 (AFC) を除き白金系であり、COの被毒に対する配慮が必要である。本来低温形では材料の選択肢が広いはずであるが、PAFC、PEFCでは電解質が酸性であり、金属系のものを使い難く、炭素系の材料に頼らざるを得ない。これがコストダウンがあまり進まない大きな理由と考えられる。

AFCは性能も良く、材料もNi系の金属が利用可能であるが、電解質の維持を考えると純水素と純酸素しか利用できない。これまでは宇宙用等の特殊用途しか考えていなかったが、近年水素のインフラ整備が叫ばれるようになってきた。空気中のCO<sub>2</sub>除去法の進歩、食塩電解用酸素陰極の長期安定性の実証とともに、地上での民生用として最も安価に出来る可能性があり、現代技術でもう一度見直しても良い燃料電池である。熔融炭酸塩形 (MCFC)、固体酸化物形 (SOFC) の高温形燃料電池は白金触媒が不用であり、COを燃料として利用することができるが、材料の安定性、特に熱衝撃に対する耐性が問題となる。

表2 種々の燃料電池

燃料電池の種類	ヒドラジン形	直接形メタノール (DMFC)	アルカリ形 (AFC)	固体高分子形 (PEFC)	リン酸形 (PAFC)	熔融炭酸塩形 (MCFC)	固体酸化物形 (SOFC)
温度 (°C)	5~60	5~150	5~240	60~80	160~210	600~700	900~1000
燃料	ヒドラジン	メタノール	H <sub>2</sub> (不含 CO <sub>2</sub> )	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> , CO	H <sub>2</sub> , CO
酸化剤	空気, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	空気	O <sub>2</sub> (不含 CO <sub>2</sub> )	空気	空気	空気	空気
電解質	KOH 水溶液	陽イオン交換膜 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 水溶液	KOH 水溶液	陽イオン交換膜	高濃度 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 水溶液	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub> (Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
電荷担体	OH <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>	OH <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	O <sup>2-</sup>
電極材料	Pd/Ni Pt/C	Pt/C	R-Ni/Ni	Pt/C	Pt/C	Ni NiO	Ni LaNiOx

SOFCには大きく平板型と円筒型がある。米国を中心として開発中の円筒型のは高い出力密度が得られ、ガスタービンのトッピングサイクルとしての活用が期待されている。平板型の大きな課題は高温での固相/固相界面での熱膨張率をはじめとする熱的性質の一致である。さらに、この程度の温度になると、金属材料は使いにくく、使用される材料の制約が強い。低温化に向けて新たな素材開発が進められている。

現在では食塩電解用のイオン交換膜としてではなくてはならないものとなっているフッ素樹脂系のイオン交換膜は燃料電池の電解質をターゲットとして開発された。いまはAFCに宇宙用は取って代わられているが、10年ほど前、米国にてイオン交換容量の大きな新たなフッ素樹脂系のイオン交換膜が発表され、常温で高出力の得られる燃料電池として脚光を浴びるようになった<sup>3)</sup>。現在、燃料電池としてはその開発状況が最も注目されているものである。

図4にはこれら各種燃料電池の最新の電流-電圧特性を示す。ここで燃料利用率(U<sub>f</sub>)はSOFCを除き定格点でのものである。SOFCはいずれの電流密度でもU<sub>f</sub>を規制したので、低い電流密度で線が折れ曲がっ

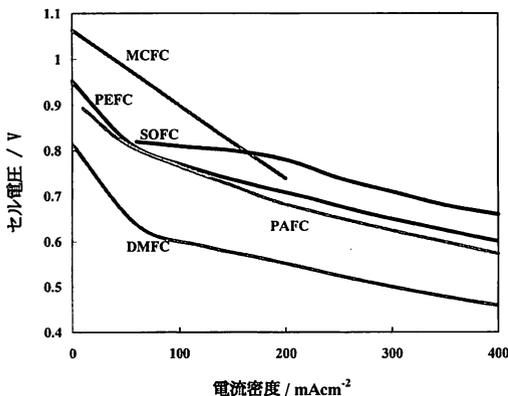


図4 各種燃料電池の電流電圧特性 (常圧, 燃料利用率70~85%)

たように見える<sup>4)</sup>。

開路電圧(OCV)は通常の電気化学システムであれば理論電位が出てくるはずである。PEFC, DMFCでは本来もっと高いOCVを示すはずであるが、実際にはかなり低くなっている。これは電解質膜を通しての燃料の移動がカソードの電位を酸素と燃料の混合電位にしていることが大きく効いていると思われる。このような燃料の移動は電圧と電流効率の両方に影響を与えるので、大きく効率低下を招くことになる。

MCFCのOCVはほぼ理論通りであり、定格点(150 mA/cm<sup>2</sup>)での電圧も0.9Vを越え(加圧条件)、開発中の燃料電池の中で最も高い電圧が得られ、最も発電効率の良い燃料電池と言える。しかしながら、熔融塩電解質を用いるのでその厚さが1mmと最も厚いので、電解質抵抗が大きくなり高い電流密度、高い出力密度での運転が出来ない。

PEFCは図4ではPAFCとほぼ同等の性能を示しているが、さらに高い電流密度で運転することが可能であり、高い出力密度が得られる。二次元反応装置の燃料電池の欠点である出力密度の向上が実現できたことは素晴らしい。この図でPEFCをはじめとして、低温形燃料電池ではOCV付近からの低い電流密度において、電圧の低下が著しい。この原因は電極過電圧、電極/電解質界面での電荷移動反応の抵抗によるもの、特に酸素極の反応抵抗が主体と思っ良い。燃料電池に不可逆性をもたらしているのは酸素の酸化還元性であり、現在用いられている白金触媒は、酸素還元にはそこそこの触媒能を示すが、酸素酸化反応(水電解の酸素発生反応)には不活性である。酸素の直接4電子還元をねらった新たな非白金系の触媒探索も過去からなされてきているが、酸性電解質中では白金に優る電極材料は見出されていない。

DMFCはメタノールを直接電気化学反応に利用する燃料電池である。常温で水素の次に活性な燃料はヒドラジン、メタノールであるが、民生用を考えるとメ

タノールの方が向いている。液体燃料であるメタノールを改質器なしに利用できる利点があるが、反応速度が遅く、白金触媒の被毒による性能低下が著しい。最近ではイオン交換膜を改良し、150℃程度で作動させることにより高い出力密度が得られるようになった。図4に示す通り0.3W/cm<sup>2</sup>近い出力が得られていること<sup>5)</sup>はかつての硫酸電解質中での結果と比較して驚異的といえる。しかし、多量の白金触媒を用いること、電解質を通してのメタノールの移動が大きく、大きなエネルギー損失となっている。さらに、電極触媒の種類、あるいは反応条件によりメタノールの酸化生成物が二酸化炭素のみではなく、ホルムアルデヒド、ギ酸、ギ酸メチル等の中間生成物が生ずることである。

4. 燃料電池の用途

燃料電池は小型でこそ、その特徴が最大に引き出せる。これまで燃料電池開発はリン酸形を中心に、50kWから200kWクラスを主に考えられてきた。しかしながら、その高いコストと電力変換の効率が充分に高くないことから、普及は限られた範囲となっている。導電性に優れた新しいイオン交換膜の出現は、燃料電池の大きな欠点であった出力密度の向上に寄与し、自動車エンジンと対抗し得るまでになった。さらに、固体高分子の利用は、これまでの液体電解質と異なり、その形状に大きな自由度を与えることになって、燃料電池の用途を広げることになりつつある。

分散型電源として電気のみをとることを考えたシステムでは高温形のMCFCあるいはSOFCが使われるであろう。ただし、燃料電池の中では発電効率の高いこれらの電池も、大型ガスタービンの効率には単独ではかなわない。スチームタービン、ガスタービンとの複合発電を行い、総合発電効率を高くする。この際でも、燃料電池にあった燃料の選択が重要となろう。

熱併給、コージェネレーションをねらった分散型電源としてはPAFC、PEFCの両者が考えられる。数十kW以上のやや大きな燃料電池では熱の効率的利用を考えるべきで、現状の技術ではPAFCの廃熱温度が高く、利用価値が高い。ここではマイクロタービンとの技術競争になる。数kW以下の小型のものでは、他のシステムに比べて燃料電池の発電効率はかなり高い。お湯の利用を含めれば、総合エネルギー効率もガスタービンに匹敵するくらいになる。ここでは安価で小型のPEFCが向いていると考えられる。

移動用、電気自動車用電源としての燃料電池は世界

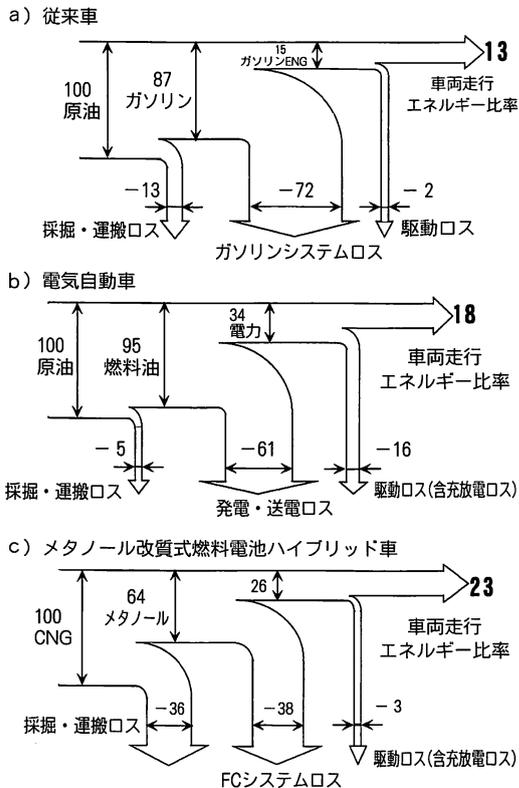


図5 各種自動車の総合エネルギー効率

各国の自動車メーカーが開発競争をしているところである。新たなイオン交換膜の出現により、燃料電池の出力密度が実用域に近づいたためである。しかし、コスト、資源量の問題の他に、電池性能も一段と向上させる必要がある。図5には電気自動車、燃料電池自動車の原燃料から出発した総合エネルギー効率を現在のごく普通の自動車と比較して示す。ここで、改質器を含む燃料電池システムの効率は40% (HHV) としている。内燃機関の今後の効率向上を考えたとき、燃料電池自動車が高効率で地球に優しくあるためには、この効率が50%以上である必要があろう。現在公表されているデータではこの値が30%を越える程度であり、一層の開発が期待される場所である。

最近の新たな燃料電池の用途として、数μWから1Wの出力の超小型燃料電池がある。これは発電装置と言うよりは、二次電池の代替と考えることが出来る。携帯電話、あるいはパソコン等OA機器、オーディオ機器の移動用電源として、二次電池の代わりに考えられているものである。この超小型燃料電池の燃料としてはメタノール、あるいは水素(金属水素化合物)が考えられている。改質器は利用できないので、メタノール

表3 燃料の電気エネルギー密度\*

Fuel	体積密度 [kJ/ml]	重量密度 [kJ/g]
H <sub>2</sub> (liquid)	8.3	117.6
LaNi <sub>5</sub> H <sub>6</sub>	10.6	1.6
CH <sub>3</sub> OH	17.5	22.1
N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	19.9	19.7
Li	21.8	40.8
Zn	34.3	4.8

\* 燃料の酸素による酸化反応の $\Delta G$  (25°C) より計算

ルではDMFCを活用することになる。水素化物の水素充填には、小型水電解槽が利用できる。

ここではエネルギー変換効率はそれほど問題ではない。使用に当たっての簡便さと1回の燃料補給で何時間持つかが重要である。表3にはいくつかの燃料の酸素による酸化反応を想定したときの燃料の持つ電気エネルギーの密度を示した。小型化の意味では、体積密度が大きく影響するが、メタノールはかなり大きな値であり、金属水素化物もそこそこである。実用に向かっていくつかの課題があるが、原理的には大いに可能性がある。

## 5. おわりに

燃料電池は原理的には従来の発電システムより優れたシステムである。しかしながら、その性質を生かすほど技術は成熟していない。自動車用燃料電池にしても、従来型のガソリンエンジンの進歩はめざましく、コストまで考えたとき、現状の技術では太刀打ちできる状態にはない。

燃料電池の特性を生かすには、その構成要素たるアノード、カソード、電解質、セパレータ(集電体)の機能向上は欠かすことが出来ない。耐久性にはほぼ目途がつきつつある現状で、コスト高をうち消すためにも、一段とした性能向上が必要であり、そのためには、基礎から始まる材料に関する着実な研究が重要である。

## 参考文献

- 1) W. R. Grove, Phil. Mag., 21, 417 (1842)
- 2) 田丸節郎, 落合和男, 日本化学会誌, 56, 92, 103 (1935)
- 3) S. Srinivasan et al; Proc. 1st International Fuel Cell Workshop, p. 119, Sept.16 (1989) Tokyo, Japan
- 4) S. C. Singhal, Solid Oxide Fuel Cells V (PV97-40), p. 37, Electrochem. Soc., (1997)
- 5) S. Gottesfeld et al, Hydrogen Energy Progress XI, p. 1637, Intl. Assoc. Hydrogen Energy (1996)

## 公 募 財団法人熱・電気エネルギー技術財団

### 「第8回研究助成テーマ」募集

1. 研究助成分野 (合計8~10件程度)
  - ①新水素エネルギー技術 (常温核融合)
  - ②半導体のエネルギー利用技術
  - ③新型二次電池及び燃料電池について
2. 対象者  
大学、学会及び企業に所属する研究者個人
3. 募集期間  
平成12年9月1日~平成12年10月31日  
(決定時期:平成12年12月15日)
4. 助成金  
平成12年度分 総額 940万円  
(給付時期:平成12年12月末)

5. 申込み方法等  
大学、学会等窓口で募集要項等を送付いたしましたのでご覧下さい。  
また、当財団ホームページ上にも掲載しています。  
合わせてご利用下さい。  
<http://www2.tky.3web.ne.jp/~teet/>  
ご不明の点は下記にお問い合わせ下さい。  
〒100-0011 東京都千代田区内幸町1-1-1  
インペリアルタワー13階  
TEL 03(3503)7722 FAX 03(3503)7799  
財団法人 熱・電気エネルギー技術財団  
e-mail teet@tky.3web.ne.jp