

第1回堀場雅夫賞審査委員講演

## 固体高分子形燃料電池 の現状と課題



小久見 善八

Zempachi Ogumi

京都大学大学院工学研究科  
教授  
工学博士

電気化学的エネルギー変換デバイスである燃料電池が、高いエネルギー変換効率と環境負荷が低いということで注目を集めている。中でも、固体高分子形燃料電池PEFCは近未来の巨大技術として大きな期待を寄せられているが、それを広く普及させていくためにはいくつかの解決すべき課題が残っている。PEFC技術を概観すると共に、今後解決すべき課題について紹介する。

### 燃料電池の構成

燃料電池は、化学電池の一種である。化学電池は酸化剤と還元剤の反応を、電気化学的に行わせるものである。この電気化学的に行わせるというのは、電解質中を動くイオンと外部回路を動く電子とを仲立ちとして、酸化剤の還元反応と還元剤の酸化反応を別々に行わせることである。その時に放出されるGibbs自由エネルギー変化 $\Delta$ が電気エネルギーに変換され、電子が通る外部回路に負荷を入れて仕事をさせる。バッテリーでは電池内の酸化剤と還元剤を使用するのに対して、燃料電池では、酸化剤に空気中の酸素を還元剤に燃料(普通は水素)を使って、それらを外部から燃料電池デバイスに供給して発電する点が異なる。つまり、酸化剤と還元剤を外部から供給し続ける限り発電し続けることができる。なお、二次電池の充電というのは酸化された還元剤と還元された酸化剤を電池内で電気分解して元に戻すことである。固体高分子形燃料電池(PEFC)の模式図を図1に示す。反応種である気体をうまく供給して反応させる工夫がなされているが、その一つは白金系の触媒を担持した多孔性電極である。そこに気体を導くためのガス拡散層があ

り、拡散層へガスを供給する溝を持ったセパレータがその後ろにくる。このセパレータは酸素と水素が混ざらないように、十分な気密性と強度が要求され、燃料電池の作動条件で化学的に安定であることが必須である。電解質はプロトン導電性があるかつ電子導電性がないことが必要である。更に、この電池の発生電圧はせいぜい1V程度であるので、電源として効率よく機能するように多数の単セルを直列につないで燃料電池スタックとされる。セパレータがそのためのバイポーラ板となる。

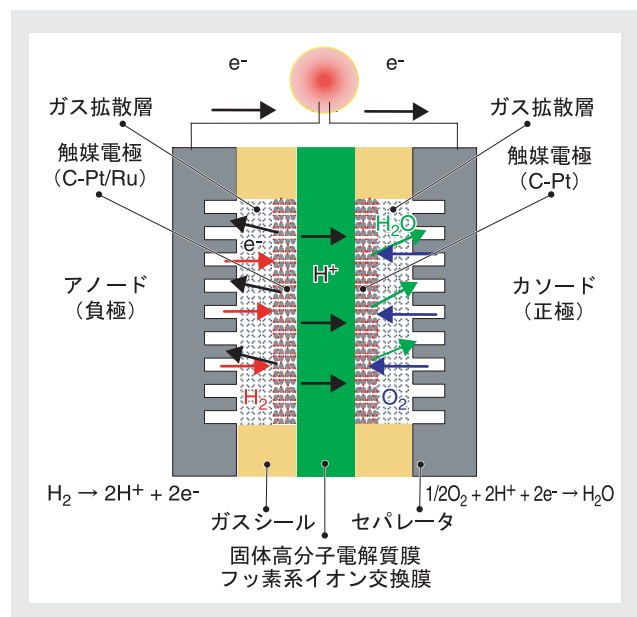


図1 固体高分子形燃料電池(PEFC)の模式図

## 燃料電池の特徴と種類

燃料電池は酸素と水素を使用することから反応が理想的に進めば生成物は水だけであり、非常にクリーンな発電装置となる。また燃料電池本体には原理的に可動部分がないために静かである。

熱サイクルを使うエンジンと異なり、電気化学的なエネルギー変換では、カルノーの制約<sup>\*1</sup>を受けないため変換効率が高く、理論的には水素の持つエネルギーがGibbsの自由エネルギー基準で100%電力に変換される。一方、燃料電池はスケールメリットがなく、大型化してもメリットが少ない。これは逆にいうと、小型でも高効率を保たれるということになる。この特性のために、燃料電池はエネルギー消費地への設置に適しており、運転時の

効率低下分として発生する熱エネルギーも同時に使用するコージェネレーションとすることができる。従って、燃料電池は電気エネルギーへの変換効率だけでなく、熱の利用を含めた総合的なエネルギー利用率が極めて高くなる。熱を利用せずに電力だけ利用する(自動車なども含まれる)用途では、それほど効率が高いわけではない。

燃料電池は、使用する電解質の種類で分類される。表1に示すように、それぞれ電解質が十分かつ安定にイオン導電性を示す温度で使用される。この作動温度が低い固体高分子形燃料電池(PEFC = Polymer Electrolyte Fuel Cell)が、家庭用や自動車用への広範囲な適用の可能性があり注目されている。

\*1: 熱サイクルの最大効率  $\eta = (T_h - T_l) / T_h$   
( $T_h$ : 高温熱源の絶対温度,  $T_l$ : 低温熱源の絶対温度)

表1 各種燃料電池とその特徴

型式	低温型		高温型	
	固体高分子形 (PEFC)	りん酸形 (PAFC)	熔融炭酸塩形 (MCFC)	固体酸化物形 (SOFC)
電解質	高分子膜	りん酸	熔融炭酸塩	安定ジルコニア
移動イオン	H <sup>+</sup> (含水)	H <sup>+</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	O <sup>2-</sup>
作動温度℃	常温～約100	約200	約650	800～1000
発電効率	30～60%	36～45%	45～60%	50～60%
排熱形態	温水	温水, 蒸気	蒸気	蒸気
総合効率(LHV)	70～80%	70～80%	70～80%	70～80%
燃料中CO許容濃度	< 10ppm	< 1%	OK	OK
特徴	低温で起動・動作 瞬時応答(H <sub>2</sub> ) 電流密度が高い 家庭用, 電気自動車用可能	排熱を給湯, 冷暖房に 利用できる	排熱を複合発電システム に利用できる 燃料の内部改質が可能	電流密度が高い 排熱を複合発電システム に利用できる 燃料の内部改質が可能

## 固体高分子形燃料電池(PEFC)

### PEFC単セル

図1に示すように、PEFCの電解質にはフッ素系のカチオン交換膜(Nafion膜(デュポン社製)あるいは類似膜)を使う。厚さは20～50μm程度で、燃料側は白金または白金ルテニウムの合金触媒を炭素に担持した電極をこの膜に密着させ、空気側は白金を炭素に担持した電極を密着させる。膜と電極を一体化させたものをMEA(Membrane Electrode Assembly)と呼ぶ。燃料電池に用いられる貴金属触媒のサイズは数ナノメートルであって、比表面積を大きくして使用量の低減が図られている。ガス拡散層とセパレータは化学的安定性の点から炭素が主材料となっている。

### PEFCの性能

PEFCが、近年大きな注目を集めている理由の一つはその大きな出力密度である。2 A/cm<sup>2</sup>以上の電流密度でも0.6 V以上の電圧が可能で、1 W/cm<sup>2</sup>以上の出力が得られる。これを上手に組み立てると、体積あたりの出力密度が1 kW/L以上になり、現状では2 kW/Lも報告されている。出力密度が1 kW/Lを越えるとガソリンエンジンに十分対抗できることから、環境負荷の低い高効率の駆動源として、自動車用の燃料電池研究開発のブームに至った。大出力化が可能になると、小型化とコストダウンにつながり、自動車用以外にも家庭用などへの用途の拡大が見込まれている。

PEFCの特徴を表2に示す。井戸元で採れる石油を100として、Well to Wheelで(実際に車を動かした時)の各種自動車のエネルギー効率を表3に示す。燃料電池車の場合、石油から水素を作るエネルギー効率58%に、燃料電池の効率50%(現状38%)を掛けて、29%(現状22%)になる。現状のガソリン車のエネルギー効率(14%程度)と比較すると大幅な改善となる。

日本では石油消費の1/4が自動車用であるので、燃料電池自動車が普及すると、大幅なCO<sub>2</sub>削減となる。当面のエネルギー効率はハイブリッド車のエネルギー効率よりも低くなっているが、将来の燃料資源の多様化を考えると、自動車用燃料電池の早期普及と更なる高性能化が望まれる。

表2 PEFCの特徴

長所	短所
大出力: 三相界面の制御 薄膜ゲル電解質 ペルフルオロ酸性膜 耐差圧:ポリマーゲル 低温作動:室温起動 小型化	水管理:イオン伝導機構 性能劣化:三相界面の変化,触媒劣化 膜劣化:安定性,微量金属,有機物 触媒材料:貴金属(酸性膜) セパレータ:腐食,薄膜,微細加工 排熱利用:熱交換 触媒被毒:CO,有機物など

表3 自動車の総合エネルギー効率

	燃料効率	車両効率	Well to Wheel
ガソリン車	88	16	14
HEV( Prius )	88	32	28
HEV( New Prius )	88	37	32
FCHV	58	38	22
FCHV 将来	70	60	42

(HEV:ハイブリッド車, FCHV:燃料電池車(ハイブリッド))

## PEFC発電システム

燃料電池発電システムはPEFCスタックだけで成立するのではなく、図2に示すように多くの部分から成り立っている。スタック以外に、水素を作る燃料処理装置や空気を清浄にする装置が必要である。また、温排水を利用すると共に燃料電池の温度を一定に保つために熱交換器が必要であり、発電した電気を貯める場合は蓄電池が必要となる。これらから構成されるシステムが最適に運転されるようにマネジメントする自己診断装置も必要であろう。燃料電池スタックから得られる電気は100V程度の直流であり、インバータが必要である。これらの部分は更に多くの装置・部品で成り立っており、燃料電池技術は非常に裾野の広い技術であり、これらの総合的な発展がその大規模普及には必須である。

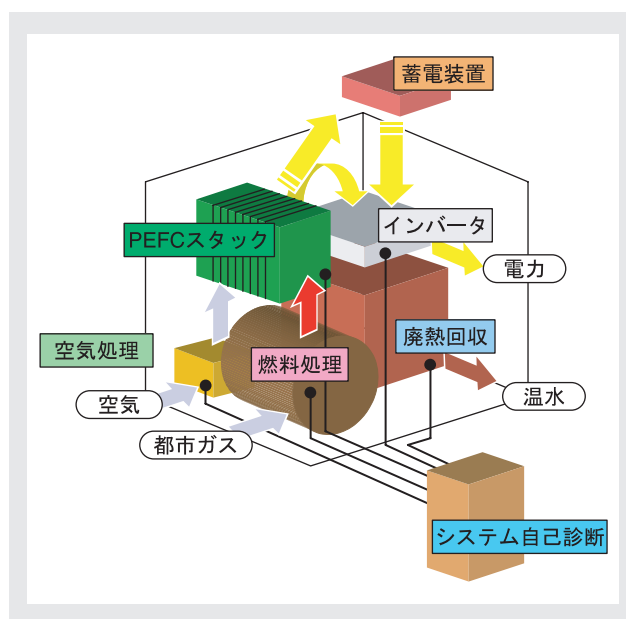


図2 PEFC発電システムの構成

## PEFCの特徴

表2に挙げたPEFCの特徴の多くは、その電解質から生じている。薄膜の強酸性ゲル電解質であることから、室温付近で高いイオン導電性を示し差圧にも耐える。また電解質の溶液を得ることができるので、水素と酸素の反応する活性部位をうまく設計でき、大出力が可能となった。一方、その短所もそれに由来している。膜のイオン伝導機構に水が必須であるため、水の制御が必要であり水管理が難しい。膜が強酸性であるために、電極触媒材料や構成材料に高い耐食性が要求され材料に限られる。また、薄膜であるために、微量金属イオンなどの汚染物質に敏感であり、耐熱性と機械的強度が不十分である。更に電解質膜自体の安定性も十分でなく、その劣化が課題となっている。セパレータやガス拡散層は、強酸と酸素及び水素に接触するため、材料の制約がある上に電解質膜の厚さが薄いので高い加工精度が要求される。低温作動であるため、COや有機物などの触媒被毒が大きい。



## Nafion

電解質膜のNafionは図3に示すようなミクロ相分離構造をしており、炭化水素系の架橋イオン交換膜とは異なる構造をしている。Nafionは、化学的安定性に優れていて非常に安定な膜であるが、Peroxide(過酸化)には安定性が十分でないと言われている。膨潤しやすいことは欠点であるが、この膨潤しやすい性質を利用して、中級程度のアルコール<sup>2</sup>で温度を上げてNafionを溶かしたNafion溶液が作られる。この溶液を、触媒を担持した多孔性炭素電極に塗った後、乾かすと図4に示すように電極表面にイオン伝導膜ができ、三相界面が擬三次元的に拡大する。この結果活性表面積が飛躍的に増え、同時に、高価な貴金属触媒の利用率を高めてその添加量の低減に結びつく。

\*2: 親水性と疎水性の両方の性質をもつブタノールなどに対し、200%程度も膨潤する。

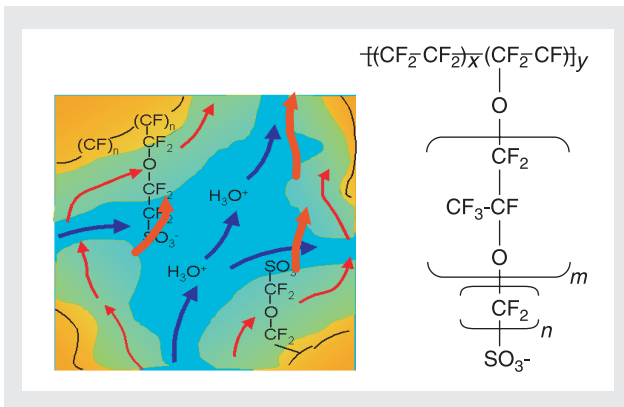


図3 Nafionの構造と物質輸送経路

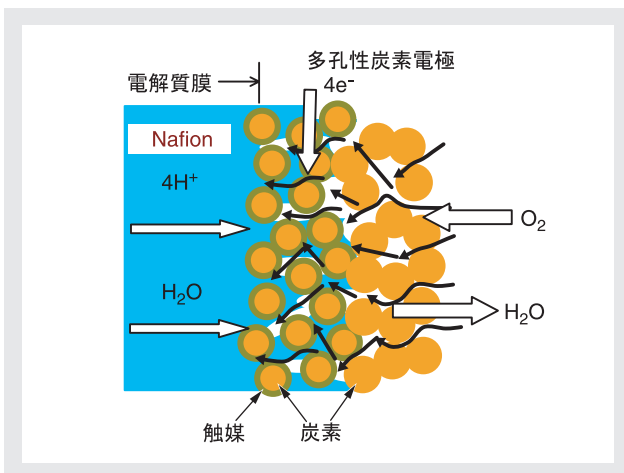


図4 PEFCのガス電極

## PEFCの技術課題と研究動向

燃料電池には、非常に長い寿命が要求されている。1kW程度のシステムの家庭への普及のためには5万時間以上(できれば9万時間)の寿命が要求され、自動車用では頻繁な起動・停止を伴う5千時間以上の寿命が求められている。この寿命の要求を満たすことは容易ではなく、未だ解決されていない。定置型システムの開発の中心となっている家電メーカーでも、実働5万時間以上というような家電製品はほとんどなく、全く新しい商品の開発になる。燃料電池の劣化を抑制して実用化に結びつけるためには、副反応を含む燃料電池内の反応の正確な理解、副反応生成物(特にH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)などと材料の反応の解明、材料特性の詳細な理解、といった地道な研究を続けることが必要である。サイエンスの世界では、克服すべき課題をなおざりにしての進展はない。課題を正確に抽出し、それを克服するブレークスルーを目指して着実に進めなければならない。

寿命に加えて、自動車用では熱管理のために120℃以上の作動が必要である。また、定置形でも、高温作動が良質の排熱(高温の湯)を生み、コージェネ効果を高める。これらの要請を充たすためには、その材料から革新が必要である。また、大規模普及にはコストも桁で低減することが必要である。

### 電解質膜

Nafionは、40年前に燃料電池のために開発された歴史を持つ優れた電解質膜であるが、安定性、強度、イオン導電性などで十分な特性を示すとは言えない。また、コストの大幅な低減が必要である。ゲル電解質であるのでプロトン導電には自由水が必要であり、たとえ機械的、化学的安定性が達成されても、常圧では90℃程度が原理的に限界である。後述するように、酸素の還元反応では過酸化水素の生成は絶えず考えておかなければならない。過酸化水素の膜材料に与える影響については、その反応経路も含めて、基礎的な知見が不足しており、今後この方面での研究が望まれる。電解質の劣化は燃料電池スタックに対して致命的な影響を与える可能性があるため、その劣化反応は極めて重要である。

Nafionに替わる電解質として、炭化水素の耐熱性ポリマーにイオン交換基を導入した膜が高温作動を可能にするとして開発が注目されている。また、有機・無機コンポジット膜やガラス系電解質なども研究されている。しかしこれまでに大きなブレークスルーは達成されておらず、今後の地道な研究が必要である。これらの開発にあたっては、プロトン導電機構や化学的安定性などを十分に検討しておくことが近道となる。

### 電極触媒

水素-酸素燃料電池の起電力は1.23 Vであるが、実際の電池での作動電圧はこれより低くなる。これは図5に示すように、アノードとカソードの電荷移動反応に伴う分極と電解質のオーム損が電圧低下の要因となっている。酸素と水素の供給が不十分となる物質輸送律速領域に入ると、著しい電圧低下を招くので、ガス拡散層やMEAの構成は重要である。電圧が低下する分はすべて熱エネルギーに変換される。

一般に酸素の還元反応は遅く、燃料電池の分極の大きな部分を占める。この反応を促進するために空気極の触媒にはPtが用いられる。しかし、Pt触媒を用いても、図6に示すように、酸素が4電子還元を受けて水になる反応は極めて清浄なPtの上だけで進行し、過酸化水素を経由する反応経路が優勢になる(平衡電位は0.682 V)。この経路はカソードの電位が低くなると優勢になる。過酸化水素が生成してもPt微粒子は過酸化水素の分解に対しても高い活性を示すので、過酸化水素濃度が著しく高くなることはないと考えられるが、過酸化水素の沸点が水よりも高いために、低加湿運転では過酸化水素の濃縮が起こる可能性がある。貴金属以外にもCoポルフィリンのような大環状配位子の遷移金属錯体や酸化物プロンズ、窒化物などが研究されているが、酸性下での安定性、活性などの点でハードルが高い。

燃料極にもPt触媒が用いられるが、一酸化炭素で被毒して著しく性能低下を起こす。これに対して、Pt-Ru合金とすることによって劣化が大幅に抑制される。また、劣化した触媒を酸素をブリードすることによって回復させる方法も開発されている。それでも、被毒を抑えるために、CO濃度は10 ppm以下にする必要があるとされる。被毒による性能低下が燃料電池の劣化に及ぼす影響は明確ではない。また、合金触媒からのRuの溶出とRuの資源量も大きな問題である。低温作動であるから、白金以外の触媒にはハードルが高い。酸性下で水素を解離吸着させる電極触媒材料も貴金属以外には難しいのが現状である。

白金のような貴金属触媒は一般に安定であると考えられがちであるが、ナノサイズになると、高温、酸素雰囲気では必ずしも安定ではない。自動車用途などでは触媒白金の溶出も今後の大きな課題となると考えられている。

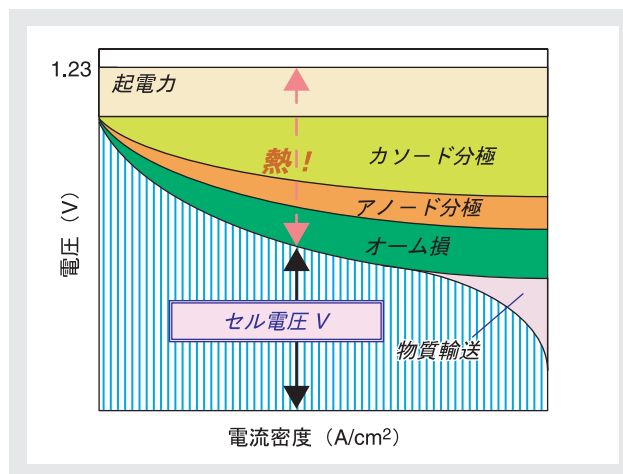


図5 PEMFCのセル電圧と電圧低下の要因

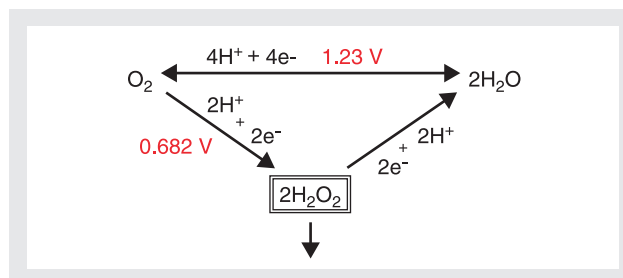
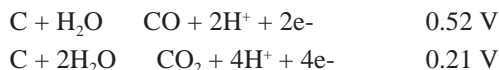


図6 酸素の還元反応

### 炭素材量

炭素材量は、PEFCのキーマテリアルの一つである。ナノサイズの電極触媒は比表面積の大きい多孔性炭素電極に担持されている。また、電極活性部位へ燃料ガスと酸素を供給し、カソードで生成する水を排出するガス拡散層も炭素不織布や炭素繊維織物で作られている。更に、水素と酸素を分割するセパレータにも炭素材量が用いられている。これは炭素材量が酸化・還元に対して高い安定性を示すからである。しかし、炭素材量は次に示すように酸化される。



これは、カソードは絶えず酸化される雰囲気さらされていることを示しており、実際の燃料電池でこれまで大きな問題とはなっていないのは、その反応速度が遅いからである。また、燃料水素の供給に遅れが生じると炭素が酸化されることも考えなければならない。触媒担体の炭素が酸化されると触媒の脱落を招く。更に、炭素材量が酸化されると表面に親水性のカルボニルやヒドロキシルなどが生成する。電極活性部位への水素と酸素の供給をスムーズに行うために、多孔性電極やガス拡散層はフッ素樹脂を添加するなどして撥水性を付与している。

これが親水性になるとその表面を水が覆ってしまい、ガス供給の遅れを生じて著しい性能低下を招く。多孔性電極やガス拡散層の親水化の抑制はPEFCの劣化抑制のための大きな課題である。

---

## おわりに

自動車用に搭載される燃料電池は70～100 kWの出力を持つ。単セルの電圧を0.7 Vとすると10万アンペア流して70 kWとなる。そのために、水素11 Lと酸素5.5 Lが毎秒反応していることになる。常温付近で、1 m<sup>3</sup>以下の体積でこの反応を進行させる燃料電池は、通常の化学プラントと比べ、極めて優れたリアクターである。このような技術が広く普及するためには課題が多いのは当然である。社会全体が長期的視点に立って、技術の発展を見守ることが望まれる。

<堀場雅夫賞審査委員講演会(2004年6月2日)より抜粋>