

固体高分子型燃料電池の開発状況

小関 和雄

(株)富士電機総合研究所

〒240-01 横須賀市長坂 2-2-1

Status of Polymer Electrolyte Fuel Cells

Kazuo KOSEKI

Fuji Electric Corporate Research & Development, Ltd.

2-2-1 Nagasaka, Yokosuka 240-01

This paper presents the status of polymer electrolyte fuel cells in Japan, focusing on the recent progress of fundamental and component technologies, that is, membrane properties, electrode fabrication, membrane/electrode bonding, separator design, CO poisoning and membrane humidification. Much progress has been made for the past three years in Japan. Also some new ideas are being developed in universities and companies.

1. はじめに

固体高分子型燃料電池は、電解質として高分子膜の一種であるイオン交換膜を用いるもので、高出力密度、長寿命、低温作動(室温~100℃)などの特徴を有している。そのため小型高出力と同時に短時間起動が要求される電気自動車の動力電源や、長期間の信頼性が要求される定置用電源などへの応用が期待されている。開発熱も年々高まりを見せ、要素技術、スタックおよびシステムに関する最近の進歩は著しいものがある。スタックやシステムの開発状況については、すでにいくつか紹介記事が書かれているので、それらを参考にしていただくことにして⁽¹⁾⁽²⁾、本稿では、原理と構造を簡単に述べた後、特に膜技術、電極技術、膜/電極接合技術、セパレータ技術、被毒対策、加湿技術などの要素技術に焦点を当てて、それらの日本における最近の技術進歩を紹介する。

2. 原理と構造

固体高分子型燃料電池は電解質である陽イオン交換膜と、この膜の両面に接合された多孔質のPt触媒電極(H₂電極とO₂電極)からなり、H₂電極にH₂またはH₂を含む改質ガス、O₂電極にO₂あるいは空気を供給して、室温~100℃前後で作動させるものである。電解質のイオン交換膜は乾燥すると電気電導性を失うので、これを防ぐために、供給するH₂(または改質ガス)、O₂(または空気)には水蒸気を含ませて供給する。また発電反応により水が生成するが、この水は未反応のガスと共に電池外に持ち出す。

実際の固体高分子型燃料電池の構造は図1に示すようなものである。イオン交換膜の両面に多孔質電極(PtまたはPt担持カーボン)と多孔質支持集電体(カーボンペーパー)を配置し、これらを熱圧着で一体化したものを膜/電極接合体と言

う。また一面にガスを流す溝を有し他面に冷却水を流す溝を有する気密な板をセパレータ（カーボンまたは耐食性金属）と言い、このセパレータで膜／電極接合体を挟んで単位電池（単セル）を構成する。さらにこの単セルを複数個並べて重ね、全体をボルトで締め付けてスタックとする。図2 は電極面積 600 cm^2 の単セルを30セル積層した、出力5 kWのスタックの外観である。

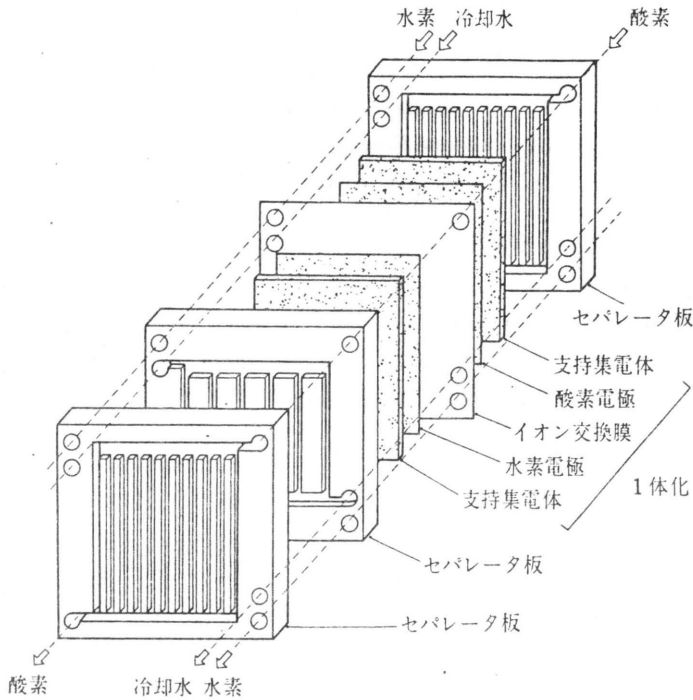


図1 電池構造

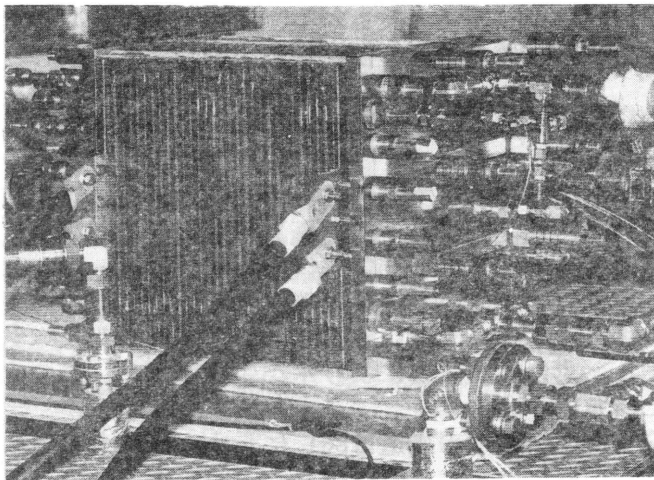


図2 5kWスタック（富士電機製）

3. 要素技術の開発状況

3.1 膜技術

陽イオン交換膜は長く Du Pont 社の Nafion 膜 (例えば Nafion117: 厚さ $180 \mu\text{m}$ 、イオン交換容量 0.91meq/g) が使われてきたが、1980年代後半に Dow Chemical 社の高性能膜が出現し、センセーションを引き起こした。現在は Du Pont 社のみならず旭硝子、旭化成、Gore Tex 社、Hoechst 社などが、より薄く、より強く、かつイオン交換容量の大きい膜の開発を競っている。膜厚に関しては、 $50 \mu\text{m}$ またはそれ以下の膜が開発されており、補強材を使い強度を高めたものも試作されている。イオン交換容量は従来より 20% 程度大きいものが作られている。

膜の開発と同時に、膜の性質に関する研究も盛んになってきている。例えば横浜国大の田川等は、Nafion 膜内に含まれる水には不凍水、半結合水、自由水が存在することを明らかにしている。同じことを物質研の岡田等も見出している。田川等や岡田等は、また Nafion 膜における湿度と含水率の関係や、含水率と導電率の関係を実験している。また東京ガスの関等は導電率と膜の厚さおよびイオン交換容量との関係を実験し、導電率は膜厚に比例するが、イオン交換容量は導電率に影響しないと報告している。その他、物質研の岡田等は、膜の加熱処理温度と膜の導電率の関係を調べて、処理温度の上昇につれ導電率が低下することを確認している。

これらの膜に関する基礎的研究の成果は、反応ガスの加湿条件の選定や、電池として適当な膜の選定、膜と電極をホットプレス接合する際の条件の選定などの際に、判断の重要な材料として活用されている。

3.2 電極技術

電極を高性能化する方法として、膜成分を溶液化した膜溶液を電極に注入して、電極内にイオン交換体のネットワークを発達させることが、最近の電極成形には取り入れられている。反応界面を三次元化させようとするもので、実際大きな効果を上げている。例えば三洋の三宅等は Nafion をまず触媒に被覆し、さらに電極成形後にも含浸する二段添加法を取り入れて、図3の模式図に示すような構造の高イオン導電性電極を作製し、高性能化を図っている。山梨大の渡辺等も同様に触媒表面を被覆する方法で、電極を高性能化している。松下電池の太田等は触媒表面を被覆する際、溶液内のイオン交換体をコロイド化することで、イオン交換体の高分散化と、ネットワーク化を図っている。大田等はこの方法をさらに改良して、Pt 量をこれまでの $0.5\text{mg}/\text{cm}^2$ から $0.1\text{mg}/\text{cm}^2$ まで低減している。また京大の小久見等は、メニスカス電極を用いた実験を行い、膜被覆効果の理論的解明を進めている。

電極はカーボンペーパー基材上あるいはイオン交換膜上に形成する。形成法にはスクリーン印刷法、ロール法、沈澱濾過法、スプレー法等が試みられているが、東芝の村田等はスクリーン印刷機を用いて、電極面積 1200cm^2 、厚さ約 $10 \mu\text{m}$ の大型電極を試作している。富士電機の卜部等もまた

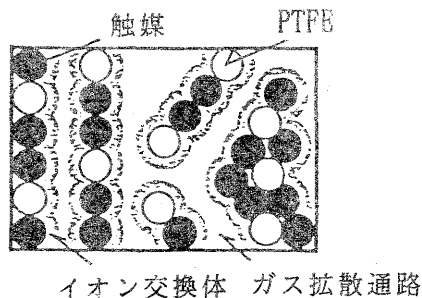


図3 高イオン導電性電極構造⁽³⁾

2000cm² の大型電極を開発している。

3.3 膜／電極接合技術

膜と電極を強固に密着させて接合する技術は、固体高分子型燃料電池における最も重要な技術の一つである。これに関しては三菱電機の村橋等が三次元電極・膜接合方式と称して、図4 に示すように、基材であるカーボンペーパーの一部を膜に埋没させて密着度を高める方式を開発している。膜と電極はホットプレス(加熱圧着)で接合するが、その時の温度と圧力と埋没度の関係も報告している。ホットプレスでは膜の加熱が避けられないが、茨城大の堤等は膜の加熱がセル特性に及ぼす影響を調べ、加熱温度が低いほどセル特性が高い結果を得ている。旭硝子の吉武等は、この加熱処理を避けるため、イオン交換樹脂を強力に溶解する接着液を電極面に塗布して接着する接着接合法を開発している。

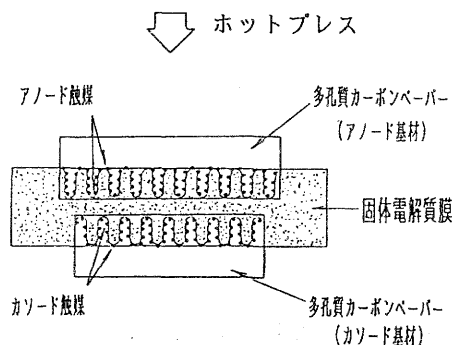


図4 三次元電極・膜接合方式⁽⁴⁾

3.4 セパレータ技術

セパレータ構造を設計する上で重要なことは、反応ガスを電極全面に均等分配できること、および生成水を速やかに排出できることである。均等分配については、富士電機の丸山等が流量分布を可視化して観察し、ガス流路溝の加工精度が均等化に大きく影響することを、報告している。また三菱電機の光田等は、流路に滞留する水滴(生成水)が、流量低下を引き起こすことを、水を模したビーズ玉を用いた実験で確かめている。生成水の滞留を防ぐには、流速を早めて水滴を押し出すことが有効であるが、三洋の三宅等は流速を高めることにより生成水滞留が抑制される結果、セル特性が大きく改善されることを報告している。流速を高めるには、流路断面積を小さくするか、あるいは流路長を長くすることが行われる。例えば流路を蛇行させることで、流路長をとる工夫がなされている。

その他、富士電機の榎並等は、セル温度が反応ガスの入口で低く、出口側で高くなるように冷却水通路を構成することにより、出口近傍での生成水の凝縮を防ぎ、生成水を水蒸気として排出する工夫をしている。

3.5 被毒対策

固体高分子型燃料電池のPt電極がCOに被毒されることは良く知られており、トヨタの河津等により、その影響が詳しく調べられている。CO対策としては、①CO除去器、②耐CO触媒、③空気直接混合の三つが研究されている。

CO除去については改質ガス中にO₂(又は空気)を微量混合して、触媒上でCOをCO₂に酸化する選択酸化法が最も有力である。山梨大の渡辺等は選択酸化法の触媒として、各種担体触媒の中から、ゼオライトを担体としたPt触媒が有望と報告している。

耐CO触媒については、Pt-Ru合金の効果が知られているが、トヨタの河津等も各種合金触媒の試験からPt-Ru合金が最良と結論している。彼らはこの触媒を用

い、担持プロセスを最適化して、100ppmのCOに耐える電極を開発したと発表している。一方、山梨大の渡辺等はPt-Sn、Pt-Mo、Pt-Ni、Pt-Co合金に非常に高い耐被毒性が認められたと報告している。

空気を直接混合し、電極上でCO→CO₂酸化をさせる方法は、Los Alamos国立研究所で開発されたものであるが、三菱電機の村橋等はこの方法を追試し、効果があることを確認している。

改質ガス中のCO₂も被毒性があるとの報告がやはりLos Alamos国立研究所からあり、富士電機のト部等、トヨタの河津等が追試したが顕著な被毒性は認められず、むしろ電極の拡散性やガス流路形状の影響が大きいとしている。

富士電機のト部等はNaイオンが膜に付くと電池特性が低下することを報告している。物質研の岡田等もNaイオンが付着すると、膜が非常に乾燥しやすくなると報告している。Naイオンは海岸付近の空気には海塩として微量含まれるので、空気フィルターなどによる除去も、今後検討する必要があるだろう。

3.6 加湿技術

膜を湿潤状態に保つには、加湿した反応ガスをセルに供給することが一般的である。加湿にはイオン交換膜の一面に冷却水、他面に反応ガスを流し、膜を透過してくる水蒸気で反応ガスを加湿する膜加湿方式が、多く用いられる。しかし東芝の宗内等は、図5のようなセル構成で、冷却水の一部を多孔質なアノードセパレータを通して電極に供給し、さらに電極を通して膜を加湿する内部加湿方式を検討している。

また山梨大の渡辺等は、Pt微粒子を高分散したイオン交換膜を用い、図6のような原理で、膜中をクロスオーバーしてくるH₂とO₂をPt上で再結合させて水を生成し、この生成水によって膜を内部から加湿する自己加湿法を考案している。この方法では反応ガスを無加湿で供給できる利点がある。

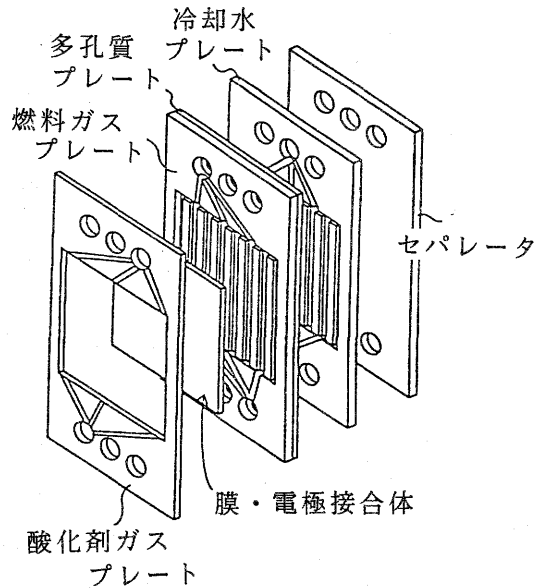


図5 内部加湿方式のセル構造⁽⁵⁾

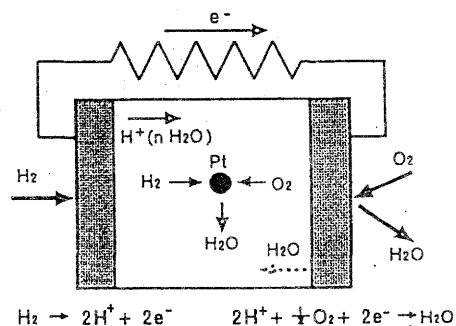


図6 自己加湿法⁽⁶⁾

4. おわりに

固体高分子型燃料電池の日本における最近の開発状況を、要素技術に焦点を当てて紹介した。調査した文献は、平成6～8年に日本で開催された主な学会の要旨集に限定したが、主要な要素技術の最新の状況は紹介出来たと思う。外国の開発状況については、残念ながら述べる事ができなかったが、著者の知る限りでは、外国の開発状況も要素技術に関しては同程度のレベルにあり、一部の研究はむしろ日本の方が進んでいるように思う。

最後に、本稿で紹介したように、最近の固体高分子型燃料電池の技術の進歩は著しいものがある。しかし実用化のためには、さらに飛躍的な進歩が必要と考える。特に低コスト化のための革新的な技術の出現が待たれる。今後の研究開発の成果に期待したい。

文 献

- (1)榎並正雄：固体高分子型燃料電池の研究開発、エネルギー、29巻、4号、p. 59-61 (1996)
- (2)光田憲朗：固体高分子型燃料電池、OHM 1996年7月号、p. 55-61
- (3)吉田孝 他：NEDOにおける固体高分子型燃料電池の研究開発、FCDIC 第2回燃料電池シンポジウム講演予稿集、p. 206-211 (1995)
- (4)光田憲朗 他：3次元電極・膜/電極接合体接合方式固体高分子型燃料電池の開発、第1回FCDIC燃料電池シンポジウム講演予稿集、p. 164-169 (1994)
- (5)宗内篤夫 他：定置用固体高分子型燃料電池の開発、第1回FCDIC燃料電池シンポジウム講演予稿集、p. 170-173 (1994)
- (6)渡辺政廣 他：PEFC用自己加湿電解質膜の開発、第3回FCDIC燃料電池シンポジウム講演予稿集、p. 302-305 (1996)

以上の他に下記の学会要旨集から多数引用した。

- ・電気化学協会第62大会講演要旨集 (1995)
- ・電気化学協会第62大会講演要旨集 (1996)
- ・1994年電気化学秋季大会講演要旨集
- ・1995年電気化学秋季大会講演要旨集
- ・第35回電池討論会講演要旨集 (1994)
- ・第36回電池討論会講演要旨集 (1995)
- ・第1回FCDIC燃料電池シンポジウム講演予稿集 (1994)
- ・第2回FCDIC燃料電池シンポジウム講演予稿集 (1995)
- ・第3回FCDIC燃料電池シンポジウム講演予稿集 (1996)