

燃料電池開発の現状

(横浜国大工学部) 太田 健一郎

PRESENT STATUS OF FUEL CELL TECHNOLOGY

(Yokohama National University) Ken-ichiro OTA

The present status and the technical problems of several types of fuel cells are briefly reviewed.

1. リン酸型 (PAFC)

現在我が国では100台程度が運転中

ONSI社のPC25Aは長時間の運転を実証中、25Cは未だ運転実績の報告無し

大型、加圧型のはトラブル多し

期待される用途：小型分散型、温水の活用

問題点：耐久性、コスト

2. 熔融炭酸塩型 (MCFC)

小型で4万時間の運転達成(大工研)

我が国で1MWプラントを建造中、1999年に運転予定

米国では250kW、2MWを建設中だが、運転報告は無し

期待される用途：石炭利用の発電

問題点：材料問題(カソード溶出、セパレータ腐食)

3. 固体酸化物型 (SOFC)

WHの円筒型が技術的に進んでいる。

平板型は基礎研究段階

問題点：材料問題(特に熱履歴に対する安定性)

4. 固体高分子型 (PEFC)

低温高出力密度が得られる

膜を含めて材料開発が進めば更に可能性が広がる

期待される用途：移動用電源(自動車、バス)

問題点：コスト(白金量、膜)、水分制御、CO被毒

5. 直接型メタノール (DMFC)

120~150℃で電極被毒を回避、高出力密度が得られるようになった。

液体燃料で改質器不用

期待される用途：移動用(自動車、船舶)

問題点：白金量、メタノール透過

特集

最近の燃料電池発電システム

燃料電池とは

燃料電池の基本的な解説記事である。まず、燃料電池について説明を行い、次いで燃料電池システムの概要を記述した。特に燃料電池の電気化学的特徴について概説し、効率については根本原理より高い効率を有することを示した。また、各種燃料電池の特徴と民生用燃料電池の問題点について触れ、水素製造の方法と燃料電池との関係についても解説している。最後に燃料電池の今後の展開に触れ、実用上の課題をとり上げた。

太田 健一郎

燃料電池とは、外部から燃料と酸化剤を連続的に補給し、化学反応により外部に取り出せるエネルギーを電気エネルギーに変換するシステムであり、原理は乾電池と変わらない。しかし、燃料電池発電という場合には、電気エネルギーの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化学力発電の意味合いが強い。燃料電池発電システムは、高効率で環境に優しい発電装置として注目をされているところであるが、ここではこのシステムの原理、効率について基本的なところから見直してみたいと思う。

正極)では還元反応が起こる。通常の化学反応ではこの酸化反応、還元反応が同一の場所で起こるが、電気化学反応はこれが異なった場所にある電極上で起こり、電極間を外部で電線(電子伝導体)で結ぶことにより外部回路に電流が流れることになる。

燃料電池は、化学反応を直接電気エネルギーに変換するシステムであり、燃料を燃焼させて熱エネルギーを経て電気エネルギーを得る火力発電方式と比べて、次のような特徴がある。

電気化学システムと燃料電池

燃料電池では、電気化学システムを用いて化学エネルギーを電気エネルギーに変換する。図1に、その原理を模式的に示す。電気化学システムは、電子伝導体であるアノード、カソードの2種の電極とイオン伝導体である電解質から構成される。電極と電解質の界面で電荷担体が電子からイオンへと変化する反応がその本質であり、アノード(燃料電池では負極)では酸化反応、カソード(燃料電池では

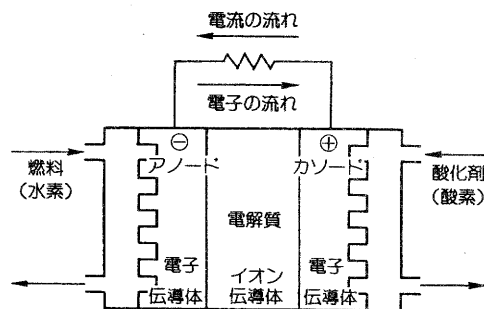


図1 燃料電池の原理模式図

横浜国立大学 工学部 物質工学科 教授 工博
(オオタ ケンイチロウ)

表1 各種燃料の反応・理論起電力・理論効率 (25°C)

燃 料	反 応	ΔH° [kJ/mol]	ΔG° [kJ/mol]	理論起電力 [V]	理論効率 [%]
水 素	$\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-286	-237	1.23	83
メ タ ン	$\text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-890	-817	1.06	92
一 酸 化 炭 素	$\text{CO}(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g})$	-283	-257	1.33	91
炭素(グラファイト)	$\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g})$	-394	-394	1.02	100
メ タ ノ ール	$\text{CH}_3\text{OH}(\text{l}) + \frac{3}{2} \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-727	-703	1.21	97
ヒ ド ラ ジ ン	$\text{N}_2\text{H}_4(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{N}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-622	-623	1.61	100
ア ン モ ニ ア	$\text{NH}_3(\text{g}) + \frac{3}{4} \text{O}_2(\text{g}) = \frac{3}{2} \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \frac{1}{2} \text{N}_2(\text{g})$	-383	-339	1.17	89
亜 鉛	$\text{Zn}(\text{s}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) = \text{ZnO}(\text{s})$	-348	-318	1.65	91

(1) 高い理論効率 (これについては後で詳述)

温水, 水蒸気を併産するので, オンサイト, 分散型のコージェネレーションを考えたとき, これらの利用と併せて高いエネルギー利用効率が期待できる。

(2) スケールメリットが少ないものの, 小型で高効率を実現できる。

発電システムの大きさは, ほとんど効率に影響を与えない。さらに, 部分負荷にしても効率はあまり変化しない。

(3) 可動部分がなく, 低騒音発電である。

ただし, 空気ブロウ, 水ポンプなどの補機には可動部分を有するものはある。

(4) 環境汚染物質の排出が少ない。

エネルギー効率が向上する分だけ, 二酸化炭素の排出量は減少する。酸化剤に空気を使用するが, 作動温度が低く, 窒素酸化物はほとんど生成しない。また, 燃料中の硫黄化合物は脱硫器で処理されるので, 他の発電機器に比べて硫黄酸化物が極端に少ない特徴を持つ。

(5) 電池は二次元反応容器である。

電気化学システムは, 電極/電解質界面の反応を基にするので, 二次元リアクタである。すなわち空間利用効率が低く, 工夫が必要となる。

(6) 直流電源である。

電池から得られる電気は直流であり, 電池の起電力は反応により規定されている。単電池の起電力は1V前後であるので, 高電圧を得るためには, 積層, 直列接続をする必要がある。電流(電気量)は, 電池で消費する物質(燃料, 酸化剤)の量により定まる。

これらをまとめると, 燃料電池発電は小容量化, 高効率化に優れた面を持ち, 環境に優しい発電装置と位置づけることができる。都市内密集地での熱利用を含めた分散型シ

ステムとしての利用が最も期待されるであろう。

燃料電池では, 電気化学反応を利用しているので, 原理的には還元剤と酸化剤を組み合わせた酸化還元反応であれば利用できるが, 実際には燃料である水素あるいは化石燃料の酸素による酸化反応が考えられている。表1に, いくつかの具体的な反応, その理論起電力, 理論効率を示す。

酸化剤はほとんどの場合酸素, それも空気中の酸素が考えられている。燃料として水素, 炭素あるいはどの炭化水素を利用しても理論的にはほぼ同じ変換効率が得られるが, 実際に電気化学的に活性なものは少ない。

現段階で実用に耐える反応速度を有するものは水素のみであり, やや活性なものを含めてもメタノール, ヒドラジンまでであり, 他は直接に電池の燃料として使うことができず, 水蒸気などで改質して水素を作り出して利用される。ただし, 将来これらを直接電気化学的に反応させる電極触媒が開発できれば, 燃料電池のカバーできる領域が大きく広がることが考えられる。

燃料電池の理論効率

ここにおいて利用されるのは, 化学反応により生ずるエネルギー変化である。通常, 化学反応において出入りするエネルギーは, 熱エネルギーと化学エネルギーに分けられる。

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (1)$$

ここで, ΔH はエンタルピー変化, ΔG はギブス自由エネルギー(ギブス関数)変化, T は絶対温度, ΔS はエントロピー変化を示す。

ΔG が反応により出入りする仕事であり, 他に仕事がない場合には電気エネルギーの出入りと考えて良い。すなわ

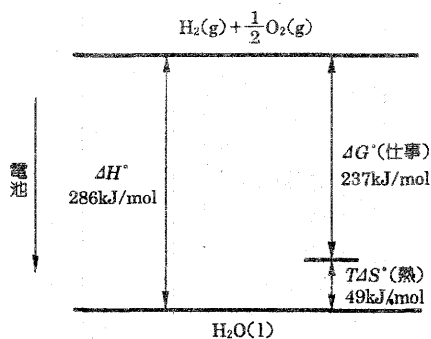


図2 エネルギー変化の模式図

ち、 $-\Delta G$ が電池として作動させた場合に得られる最大電気エネルギーである。ここで、 $-$ の符号があるのは化学熱力学では反応系に流入するエネルギーを+に取るので、外界に取り出されるエネルギーは符号が負になる。 $T\Delta S$ 項は、出入りする熱エネルギーの量を示す。

図2に、水素と酸素から水が生成する反応を例にしてエネルギーの変化を模式的に示す。ただし、数値は25°Cの標準状態(1 atm)で生成する水が1 molのときのものである。水素と酸素の混合した状態に比べて水のエネルギー状態は低く、反応により低下したエネルギー分が外部に放出される。全エネルギー差は ΔH° で表され、 -286 kJ/molであるが、このうち電気エネルギーに変換できる部分は ΔG° であり、 -237 kJ/molとなる。残りの49 kJ/mol分が熱エネルギーとして系外に放出される。すなわち、水素を燃焼させることにより熱エネルギーを経て電気エネルギーに変換するシステムに比べて、電気化学システムを利用する場合には、変化するエネルギーのうち大部分が電気エネルギーに変換し、83%と高い変換効率が期待できることになる。

ここで、燃料電池の理論効率について考えてみよう。仮定のために燃料に水素、酸化剤に酸素を用いる温度 T 、常圧(1 atm)で運転される燃料電池で、入力に25°C、標準状態(1 atm)の水素、酸素、出力に電気エネルギーと熱エネルギーを考えると、そこでの電力への変換効率 ϵ_F は次式で表される。

$$\epsilon_F = -\Delta G_f^\circ(T) / -\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}, 298\text{K}) \quad (2)$$

ここで、 $\Delta G_f^\circ(T)$ は燃料電池運転温度 T における水の標準生成自由エネルギー(水素と酸素が標準状態で反応して水ができる反応で得られる最大仕事)を表し、これの符

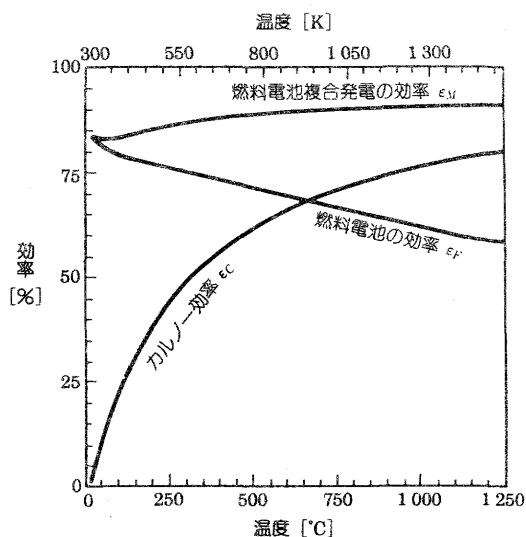


図3 熱機関と燃料電池の理論効率

号を変えた値が外部に得られる最大電気エネルギーを表すことになる。 $\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}, 298\text{K})$ は、25°C(298K)における水の標準生成エンタルピー(水素と酸素から25°C、標準状態で水ができる反応の全エネルギー変化)であり、水素と酸素の有する常温でのエネルギーを表す値として用いている。

$\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}, 298\text{K})$ は、物質とその状態が決まっているので一定の値であるが、 $\Delta G_f^\circ(T)$ は反応の種類が決まっても、温度によって変化することになる。(1)式を変形すると

$$\Delta G_f^\circ(T) = \Delta H_f^\circ - T\Delta S_f^\circ \quad (3)$$

ΔH_f° 、 ΔS_f° は、反応の種類が決まれば温度により大きく変化せず、近似的には一定と考えることができる。水生成反応は発熱反応であり、 ΔS_f° は負である。したがって、温度が高くなるにつれ $-\Delta G_f^\circ(T)$ は小さくなり、外部に取り出し得る電気エネルギーは小さくなる。すなわち、燃料電池は高温で作動させるほど、理論変換効率は悪くなることになる。図3に、この理論効率の温度依存を示す。100°Cを境に生成物が液体の水から気体の水蒸気に変化するの、反応の標準生成エントロピーは変化している。比較のために熱エネルギーを仕事(電気エネルギー)に転換する理論効率のカルノー効率 ϵ_c は、

$$\epsilon_c = (T_H - T_D) / T_H \quad (4)$$

並びに、燃料電池の排熱を利用して熱機関を動かしたと

きの複合発電の効率 ϵ_M も併せて示す。ここで T_H, T_L は高温熱源と、環境の温度を示す。

$$\epsilon_M = \frac{\Delta G_f^\circ(T)}{\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}, 298\text{ K})} - \Delta S_f^\circ(T-298) \quad (5)$$

カルノー効率、温度が高くなるほど効率は高くなり、燃料電池の効率とは逆になる。すなわち、燃料電池の高い効率は低温で生かされることになる。ここでの議論は平衡論、すなわち反応の起こらないときの理想的な値であり、実際には化学反応の速度を考えなくてはならない。常温では、水素と酸素を混ぜただけでは反応は起こらない。温度が高くなるに従って反応速度は大きくなり、反応抵抗による損失も減少する。理論効率は低温が良く、反応速度からは高温が優れているとの矛盾した方向性があるが、システムに応じた最適温度の設定が必要である。

燃料電池の種類と燃料電池システム

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、その特徴をまとめて示す。リン酸型、熔融炭酸塩型、固体酸化物型、固体高分子型が現在主に開発が進められているものであるが、詳しくは別項に譲るとして、簡単な比較をすると次のようになる。

(1) リン酸型燃料電池 (PAFC)

最も開発が進んでいる電池で、商用機の普及が始まっている。小型オンサイト型で、お湯の利用を考えたコージェネレーションシステムが期待されている。

(2) 熔融炭酸塩型燃料電池 (MCFC)

高温型燃料電池で、ボトムング発電と組み合わせて高い発電効率が見込まれている。多種の燃料に対応でき、究極は石炭を用いる発電システムとして考えられている。また、二酸化炭素の濃縮システムとしての可能性もある。

(3) 固体酸化物型燃料電池 (SOFC)

セラミックス電解質を用いる超高温燃料電池で多種の燃料が利用でき、高い出力密度が得られる。

(4) 固体高分子型燃料電池 (PEFC)

最近、高機能のフッ素樹脂系イオン交換膜が開発され、常温で高い出力密度が得られる電池として特に移動用の電源として注目されている。

(5) アルカリ型燃料電池 (AFC)

アルカリを電解質に用いるので、酸性溶液に比べて材料問題が少なく、かつ比較的高い出力が容易に得られる。スペースシャトルなどの宇宙開発には、このタイプが利用されている。しかし、アルカリを用いるので燃料に純水素、酸化剤に純酸素しか利用できず、微量でも二酸化炭素を含む空気は利用できない。地上用としては、水電解と組み合わせた電力貯蔵システム用に、あるいは将来の水素エネルギー時代に活躍できそうである。

(6) 直接型メタノール燃料電池 (DMFC)

1から5までは、燃料を改質して水素を作り出して用いるが、この型ではメタノールを直接電気化学反応に用いる。硫酸を電解質にするものが主体であったが、最近ではイオン交換膜にリン酸を付加し、150°C程度で作動するものが

表2 種々の燃料電池の特徴と材料

燃料電池の種類	ヒドラジン型	直接メタノール型 (DMFC)	アルカリ水溶液型 (AFC)	固体高分子型 (PEFC)	リン酸電解質型 (PAFC)	熔融炭酸塩型 (MCFC)	固体酸化物型 (SOFC)
反応温度[°C]	5~60	5~150	5~240	60~80	160~210	600~700	900~1000
負極燃料	ヒドラジン	アルコール	H ₂ (不含CO ₂)	H ₂	H ₂	H ₂ , CO	H ₂ , CO
正極燃料	空気, 過酸化水素水	空気	O ₂ 空気(不含CO ₂)	O ₂ 空気	O ₂ 空気	空気	空気
電解質	KOH	H ₂ SO ₄ , イオン交換膜	KOH	陽イオン交換膜	高濃度 H ₃ PO ₄	Li ₂ CO ₃ /K ₂ CO ₃	ZrO ₂ (Y ₂ O ₃)
電荷担体	OH ⁻	H ⁺	OH ⁻	H ⁺	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻
電極材料	ニッケル, 銀 ステンレス ホウ化ニッケル	多孔質炭素板	金, 銀 ニッケル多孔質板 多孔質炭素板	多孔質炭素板 PTFE	多孔質炭素板 PTFE	多孔性 Ni-Cr 焼結体 ニッケル多孔質板	ニッケル板 ランタンニッケル酸化物
電極触媒	白金 パラジウム	カーボン担持白金類	ラネーニッケル白金類	白金類	白金類		
セル構成材料	ステンレス, 銀 ニッケル, プラスチックなど	カーボン テフロン プラスチック類	ニッケル, 銀, 金, 白金, カーボン, プラスチックなど	タンタル, ニオブ, カーボン, プラスチックなど	カーボン, シリコン カーバイド, ステンレスなど	Ni-Cr 合金板 NiO 多孔板 ステンレスなど	LaMnO ₃ , ZrO ₂ Ni, Co ステンレスなど

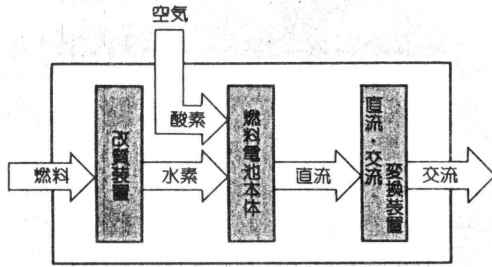


図4 燃料電池システムの概略図

研究中であり、白金触媒の被毒問題は少なくなった。しかし、多量の白金触媒を用いると、電解質を通してのメタノールの移動が大きく、理論どおりの出力は得にくい。変換効率として現状では、メタノールを改質して水素を作る間接型メタノール燃料電池のほうが高い。

(7) ヒドラジン燃料電池

燃料にヒドラジンをを用いる DMFC と同じ燃料溶解型の燃料電池である。ヒドラジンの毒性が問題であるが、軍用など一部特殊用途に使われる。

以上に燃料電池の比較を示したが、表2にこれら燃料電池の特徴と使用材料をまとめた。燃料電池本体が単独で用いられることは少なく、特に民生用に現在開発中のものは電力システムに連結することを念頭に、燃料処理装置、直流電気を交流に変換する装置と併せて燃料電池システムとして考えられている。図4に、その概略を示す。

燃料溶解型を除くほとんどのものが燃料に水素、酸化剤に空気中の酸素を用いる水素-酸素型の燃料電池である。ここで空気の利用は問題ないが、燃料としての水素の確保が問題である。現在のエネルギーシステムでは二次エネルギーとしての水素は流通しておらず、そのため水素を得るために化石燃料、特に天然ガス、メタノールを改質することが考えられている。この改質には、水蒸気を添加して行う水蒸気改質法と部分酸化法があるが、現在の主体は水蒸気改質法である。天然ガス（主成分はメタン）を水蒸気改質する場合には、700°C から 800°C 程度の温度が必要であり、システムの中で最も温度の高い箇所となる。この熱源には、電池で消費されなかった水素が利用される。高いエネルギー効率を確保するためには、少ない水蒸気で効率よく改質することが望ましいが、水蒸気が少ないと炭素析出が起りやすくなり、安定な運転が困難になる。通常は、水蒸気と燃料中に含まれる炭素の比 (S/C) は3程度で運

転される。

リン酸型では比較的低温であるので、燃料ガス中に含まれる一酸化炭素により電極が被毒される。このため、改質器の後に一酸化炭素変成器を配置し、一酸化炭素濃度を低減させている。溶融炭酸塩型、固体酸化物型の高温燃料電池では温度が確保できるので、改質器を別途設けるのではなく、内部改質型で燃料電池自体に改質機能を持たせたもの、あるいは改質器と燃料電池を一体化したシステムも考えられており、この場合は改質反応に必要な熱が効率よく得られるので、効率向上の手法として期待されている。

燃料電池から得られる電気は直流であり、電力網と系統連系するには交流に変換する必要がある。そのために、燃料電池システムでは通常はインバータが組み込まれている。電気エネルギーとしての用途を考えたとき、直流で用いられることも多い。特に電気分解を利用するシステムでは、低圧、大電流容量の直流電源が必要とされる場合が多く、燃料電池の特徴が活かせる用途になり得る。

燃料電池の実際の効率

燃料電池は、電気エネルギーを得るための高い理論エネルギー効率が期待される場所である。しかし、現実には理論どおりの効率は得られていない。改質器、インバータの効率もあるが、損失の多くは燃料電池本体にある。燃料電池を含む電気化学エネルギー変換システムでの効率は、次のように考えることができる。

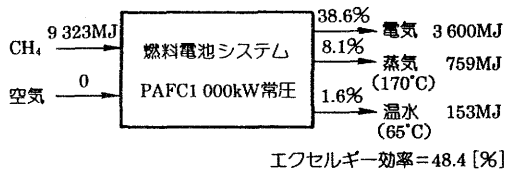
$$(\text{電気エネルギー}) = (\text{電圧}) \times (\text{電気量}) \quad (6)$$

ここで、電圧は反応の種類で決まり、電気量は反応に関与する物質の量で決まる因子である。したがって、変換の効率 ϵ も電圧効率 ϵ_V と電流効率 ϵ_F の積で表される。

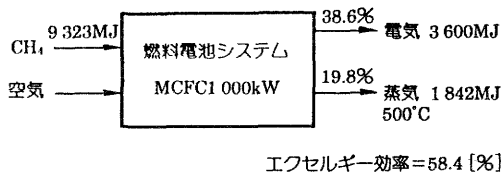
$$\epsilon = \epsilon_V \cdot \epsilon_F \quad (7)$$

ここで、電流効率は燃料電池では燃料の損失、あるいは生成した電流の損失と考えることができる。固体高分子型燃料電池での水素の膜を通しての移動による損失、溶融炭酸塩型燃料電池におけるニッケル短絡による電流損失などの例が考えられるが、多くの場合は電流効率は1に近く、電池の性能を表すには電圧効率、さらには電圧自体が用いられる。

理論電圧は常温で1.2Vであるが、実際に得られる電圧は0.7~0.8V程度である。この損失は、電解質の抵抗、アノード、カソードでの電気化学反応の抵抗によるところ



(a) PAFCのエクセルギー



(b) MCFCのエクセルギー
(発電効率36%, 500°Cの蒸気30%利用のとき)

図5 PAFCとMCFCのエクセルギー

が大きい。電解質の損失抵抗は、その厚さを減ずることにより小さくなるが、反応種のクロスリークや電極間の短絡を防ぐためにはむやみに薄くすることはできない。反応抵抗は、電極の触媒能に依存するところが大きい。常温付近では、特に高い触媒能を有する電極材料が要求され、特に触媒は白金系の高価な触媒が用いられている。高温型では、

化学反応の常で、反応速度が大きくなるので触媒に対する要求度は小さくなる。高温型では、理論電圧は低下するものの、電圧損失が小さくなり、トータルでは損失が小さくなる。その代わり、高温型では材料の耐久性が大きな問題となる。

燃料電池では、電気とともに熱エネルギーが併産される。電気エネルギーに変換できなかった化学エネルギーは、熱エネルギーになる。この熱エネルギーは、温度により品質が異なる。排熱が高温になると品質も高く、仕事をする能力も高くなる。これを考慮するのはエクセルギー（有効エネルギー）であるが、図5にはこれを考慮したリン酸型と熔融炭酸塩型を比較したエクセルギーバランスを示す。ここでは、おのおの170°Cと500°Cの排熱が得られると仮定した。仕事をするという点から考えると高温型のほうが有利になる。ただし、お湯そのものの必要性が高い場合には、低温であっても十分にその価値が生ずることになる。

この熱エネルギーを含めたエネルギー総合利用が燃料電池の有効な利用法のポイントであり、総合エネルギー利用効率は70%以上にするには容易である。クリーンで、小型、分散型電源としての特徴を持つ燃料電池が都市型電源として活躍できる日が近いことを期待したい。