

原理から考える燃料電池

Principle of Fuel Cells for Application

太田 健一郎*

Ken-ichiro Ota

Department of Energy and Safety Engineering, Yokohama National University
Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama 240-8501, Japan

Abstract

Fuel cells have high theoretical energy efficiency because they directly convert the chemical energy of a fuel to electrical energy. In addition, they pollute less than traditional power sources, producing a little more water as a by-product, so that they show an environmentally friendly technology. Fuel cells might be needed to construct the real electrical civilization in future instead of current thermal civilization in which the fossil fuels is used through thermal energy. There are several types of fuel cells : such as polymer electrolyte fuel cell (PEFC), phosphoric acid fuel cell (PAFC), alkali fuel cell (AFC), molten carbonate fuel cell (MCFC), solid oxide fuel cell (SOFC), and direct methanol fuel cell (DMFC). Although fuel cells have high theoretical efficiency, the actual efficiency at low operating temperature is presently not so high due to the large overpotential of the oxygen reduction and CO oxidation reaction. On the other hand, although the overpotential of reactions comes to be low at high operating temperature, the theoretical efficiency becomes low and the materials degradation causes a serious problem. The significant improvement of every components (anode, cathode, electrolyte, and separator) would be required to bring out the excellent characteristics of fuel cells, after the fundamental characteristics were fully understood.

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ギブス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。研究の歴史は古く、1839年のスイスのションバイン¹⁾あるいはイギリスのグローブ卿²⁾の実験に始まり、我が国でも1935年に田丸らの発表がある^{3,4)}。

燃料電池は定置形の分散形発電だけでなく、自動車を始めとする移動用電源、さらにユビキタス電源に代表されるようなモバイル用の超小形電源としての応用が期待されている。本稿では、この燃料電池を原理の面から振り返ってみたい。

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が取り出される。天然ガス

* 横浜国立大学大学院工学研究院 教授

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。酸化剤としては通常は空気中の酸素が利用される。Fig. 1にはこの水生成反応のエネルギー変化を示す。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 、ギブズエネルギー）と熱（ $T\Delta S$ ）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（電気化学システム）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℃での水（液体）が生成するときのもの（HHV）、[]内は水蒸気（気体）が生成するときのもの（LHV）である。原理的には、25℃での電気エネルギーに変換する理論効率は83%である。熱機関が常温付近では仕事ができない（効率は零）ことを考えると、燃料電池の大きな特徴と言える。

原理的に炭素を含む炭化水素は燃料電池の燃料となる。Table 1には燃料電池に関係しそうな燃料の酸化反応の25℃における熱化学データならびに燃料電

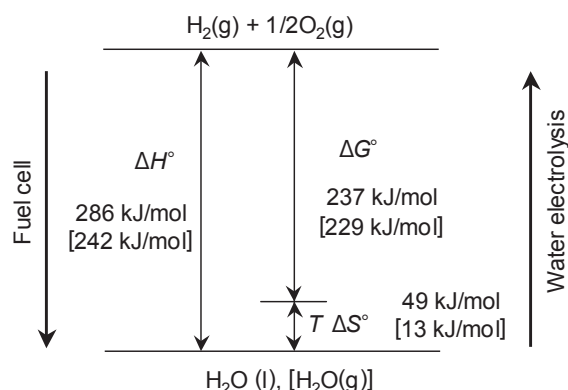


Fig. 1 Energy of the water formation reaction (25℃).

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。ここであ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。

燃料に水素、酸化剤に酸素を用いると生成するものは水のみであり、騒音、振動もなく環境を汚染する要素は何もない。スペースシャトル等宇宙の閉空間での人間活動になくてはならない理由の一つである。水素が安価で容易に手に入る時代になると最も期待できる発電システムとなる。

燃料電池による発電の特徴は主につぎのとおりである。

- (1) 理論発電効率がとくに低温で高い。
 - (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低い。
 - (4) スケールメリットが少ない代わりに、小形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。とく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

Table 1 Oxidation reactions of various fuels (25℃).

Fuel	Reaction	ΔH° kJ mol ⁻¹	ΔG° kJ mol ⁻¹	U° V	ε %
Hydrogen	$H_2(g) + 1/2O_2(g) \rightarrow H_2O(l)$	-286	-237	1.23	83
Methane	$CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l)$	-890	-817	1.06	92
Carbon monoxide	$CO(g) + 1/2O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$	-283	-257	1.33	91
Carbon	$C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$	-394	-394	1.02	100
Methanol	$CH_3OH(l) + 3/2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l)$	-727	-703	1.21	97
Hydrazine	$N_2H_4(l) + O_2(g) \rightarrow N_2(g) + 2H_2O(l)$	-622	-623	1.61	100
Ammonia	$NH_3(g) + 3/4O_2(g) \rightarrow 3/2H_2O(l) + 1/2N_2(g)$	-383	-339	1.17	89
Di-methyl ether	$CH_3OCH_3(g) + 3O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g) + 3H_2O(l)$	-1460	-1390	1.20	95

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、

$$\text{効率} = \frac{\text{得られた電気エネルギー}}{\text{投入した燃料のエネルギー}}$$

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際に、燃料の持つ燃焼エンタルピーを用いることになるが、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）を用いることが多く、効率の比較の際には注意を要する。

燃料電池の理論効率は電池の作動温度で異なってくる。Fig. 2 にその依存性を示す。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 (ΔG°_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 1000 K 以上では熱機関の方が理論効率は高くなる。参考のために、二つの方式を連結した場合の効率を図に示したが、その場合には広い温度範囲で高効率となる。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おこっており、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。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おこる。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。電気量に関してはファラデーの法則を仲立ちとして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れ、電圧に関しては電池内各要素の抵抗による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、ここでおこる水素の損失は電流効率の低下と考える事もできる。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のには電圧効率、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。Fig. 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ない理由である。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-電圧には必ずしも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。

環境に優しい燃料電池の特性を生かすには、良好な電極触媒あるいは高イオン伝導性電解質の開発をすすめる、電池内の損失を低減し、少しでも理論効率に近づける努力を欠かすことはできない。

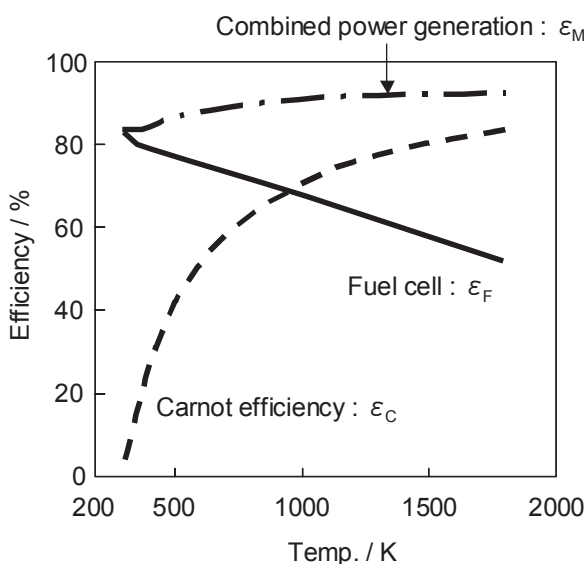


Fig. 2 Temperature dependence of theoretical efficiency of fuel cell.

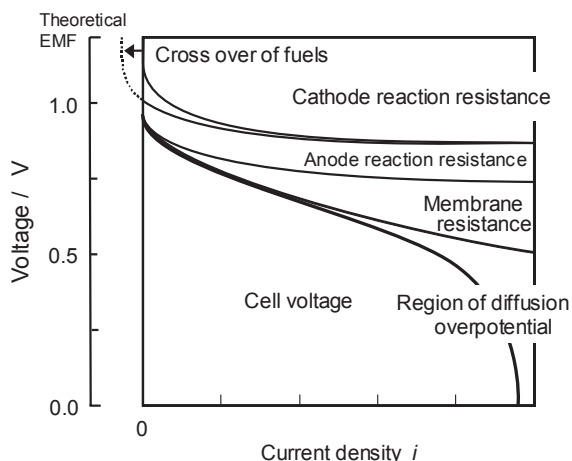


Fig. 3 Current-voltage characteristics of fuel cell.

3 燃料電池の種類

現在開発中の燃料電池にはつぎのような種類があり、主に電解質により分類されている。

- (1) 固体高分子形燃料電池 (PEFC)
- (2) リン酸形燃料電池 (PAFC)
- (3) 熔融炭酸塩形燃料電池 (MCFC)
- (4) 固体酸化物形燃料電池 (SOFC)
- (5) アルカリ形燃料電池 (AFC)
- (6) 直接形メタノール燃料電池 (DMFC)
- (7) ヒドラジン燃料電池

この中で DMFC とヒドラジン形を除き、酸素と水素の反応を利用する。さらに、アルカリ形を除き、空気中の酸素が反応に利用される。200℃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、金属系のものが使い難く、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 CO₂ 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できる可能性があり、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 も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。

MCFC はアルカリ金属の炭酸塩を電解質に用い、650℃程度で運転される。SOFC も同様であるが、高温を利用して内部改質が可能である。これは燃料改質を燃料電池内でおこなうもので、吸熱反応である改質反応へ燃料電池の廃熱が有効利用できる。総合効率を高めるのに有利である。また、電解質中を炭酸イオンが移動して電気を運ぶので、炭酸ガスの濃縮が簡単におこなえる。さらに、この電池の最も大きな特徴は、得られる電圧が燃料電池の中で最も大きいことである。最先端技術では実用運転状態で、0.85～0.9 V の電圧が得られているが、このように高い電圧が得られるものは、低電流密度においても他にはない。すなわち、現状技術では最も効率の高い燃料電池と言える。

固体高分子形 (PEFC) はイオン交換膜を利用する。米国で開発されたフッ素樹脂系のイオン交換膜である Nafion より進んだ Dow 膜が 14 年ほど前に発表され、高出力密度が期待できることから、自動車用を始めとして、開発競争が繰り広げられている。出力密度が 2 kW/l 以上となると自動車用エンジンとほぼ同程度かそれ以上である。一つの材料開発が、燃料電池の大いなる展開を促した良い例と言える。現状では、性能はかなりのものができあがってきているが、コスト削減と耐久性向上が大きな課題となっている。

水素・酸素燃料電池の温度特性をまとめて Table 2 に示す。各種燃料電池を温度の順に常温から高温へと並べてある。理論効率は低温が高いが、出力を得るためには反応速度が大きく、反応抵抗が小さい必要がある。このためには温度が必要である。低温では反応速度を上げるために白金を中心にした触媒が用いられる。同じ白金触媒でも常温付近の PEFC と 200℃ の PAFC では触媒に対する負荷が異なる。現状技術では PEFC では CO は 10ppm 以下にしないと性能が劣化するが、PAFC では 1% 程度の CO でも運転可能である。温度が反応促進に大きく寄与している。さらに、650℃の MCFC 以上の高温では白金はなくても良い。構造材料の安定性を考えると、低温では材料の選択幅が広く、設計も容易であると考えられる。ただし、PEFC、PAFC では電解質が酸性のため、金属がそのまま使えないことになる。高出力を得ることのできる燃料電池は 400～600℃にありそうである。白金触媒が不要で大きな反応速度が得られ、セパレータ等に金属材料が使える領域が理想である。

Table 2 Comparison of fuel cells.

	PEFC	PAFC	MCFC	SOFC
Operating temp. / °C	80	200	650	1000
Theoretical efficiency	High	←————→		Low
Reaction rate	Low	————→		High
Catalyst	Pt	Pt	Non-Pt	Non-Pt
Fuel	Pure H ₂	Low CO	CO available	CO available
Materials durability	High	←————→		Low
Housing material	Carbon	Carbon	Metal	Metal oxide

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。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。モバイル用パソコン、携帯電話用の超小形燃料電池（Micro fuel cell）として注目されている。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できる。超小形燃料電池の燃料としてはメタノールあるいは水素が考えられている。メタノールの利用に際しては、マイクロリアクターによる水蒸気改質も考えられているが、直接電気化学的に活用するのが主流である。

Table 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。二次電池を想定したLiあるいはZnの酸化反応と比較すると、小形化の意味では、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。一方、携帯用を考えると、その質量も重要な因子になる。液体水素はかなり大きな値であるが、その沸点が20 K (-253 °C)と極低温であり、この低温を維持することと液化に要するエネルギーが大きいことが問題である。金属水素化物は金属の重さが影響して、質量当たりではエネルギー密度は小さい。メタノールがかなり優れた性質を持つことが原理的にわかる。このほかデカリン、シク

Table 3 Electrochemical energy densities for various fuels.*

Fuel	Volumetric energy density / kJ ml ⁻¹	Mass energy density / kJ g ⁻¹
H ₂ (Liquid)	8.3	117.6
LaNi ₅ H ₆	10.6	1.6
CH ₃ OH	17.5	22.1
N ₂ H ₄	19.9	19.7
Li	21.8	40.8
Zn	34.3	4.8

*Calculated from ΔG^0 (25 °C) of oxidation reaction of fuels.

ロヘキサン等有機水素化物では脱水素反応速度の向上が課題である。このような移動用の超小形燃料電池は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。

4 おわりに

燃料電池は原理的には高効率で、排ガスもクリーンであり、環境に優しい発電システムである。とくに、水素エネルギーシステムが実現し、水から容易に水素が得られる時代が来ると大いに実力を発揮することであろう。燃料電池の特性を生かすには、原理的な特性を十分に理解した上、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できない。

文 献

- 1) C.F. Schoenbein, *Philosophical Magazine*, p.43, January (1839).
- 2) W.R. Grove, *Philosophical Magazine*, p.129, February (1839).
- 3) 田丸節郎, 落合和男, 日本化学会誌, **56**, 92 (1935).
- 4) 田丸節郎, 鎌田稔, 日本化学会誌, **56**, 103 (1935).