

# 燃料電池の種類と原理

## 1. 燃料電池とは

### (1) 燃料電池の特徴

水中に1対の電極を浸してその間に電圧をかけると、+極に酸素が発生し、-極には水素が発生する。これが電気分解の原理であるが、燃料電池は全体としてはこれとまったく逆の反応と考えればよい。すなわち、基本的には水素の酸素（空気）による電気化学的酸化反応から電気を発生させるのである。したがって、燃料電池は電池という名称にもかかわらず発電デバイスであり、電気を貯蔵する機能は基本的には持ち合わせない。ただガソリンエンジンなどの内燃機関と基本的異なる特徴は、燃料の持つ化学エネルギーを、熱や機械（力学）エネルギーを経過することなく、電気化学反応によって直接電気エネルギーに変換する点にある。

図1 燃料電池と従来発電プロセスの相違

### (2) 水素の生成；改質反応

ただ水素は地球上で単独では存在しないので、通常は天然ガスやプロパンガス、灯油など、炭化水素系燃料を触媒の存在下において化学反応（改質反応）をさせ、燃料電池に必要な水素を作り出しており、この過程を改質プロセスと呼んでいる。燃料電池の燃料が炭化水素系燃料の場合には、改質過程において炭酸ガスが発生する。近年、地球環境問題の視点から、炭酸ガスの発生を低下させることが緊急の課題となっており、又石油資源の消費を抑えるためにも、石油など化石燃料の使用をなるべく抑制しようとする機運が高まっている。したがって、化石燃料ではなく、有機廃棄物や木質バイオマスを改質してメタンを取り出し、それを改質して水素をと得ようとする技術が開発され、既に利用されている。又太陽光発電や風力発電など、再生可能エネルギーによって得られた電力を使って水を電気分解し、それによって水素を得る方法や、高温原子炉による水の熱分解も、実用化を目指した研究が行われているし、石油コンビナートや鉄鋼プロセスから排出される副生水素の利用も注目されている。

図2 水素生成マップ

### (3) セルの構造

燃料電池の動作を司る基本的な最小単位はセルと呼ばれている。セルの心臓部は薄い電解質をはさむ1対の電極、すなわち燃料極および空気極（又は酸素極）、および両電極を結合する外部回路によって構成される。そして電極の外側に、燃料ガス（水素等）や空気（酸

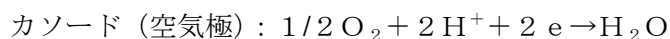
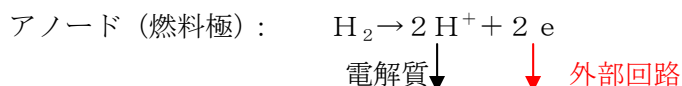
素) を供給するための通路を形成する空間があり、更にその外側にはセパレーター (バイパオーラプレートともいう) が設置されている。2つのセパレーターはセルの境界を形成するとともに、隣接するセルに供給されるガスを分離する役割を果たしている。

電解質はイオンの通路であり、電子は通過することができない。もし電解質が電子を通過させることになれば、それはリーク電流を形成し、それだけ燃料電池の電気出力は低下することになる。既に述べたように、電解質の種類によって燃料電池の種類は異なるが、燃料電池の種類に応じて異なる電極反応が進行する。

#### (4) セルの動作 ; 電極反応

例えばリン酸形燃料電池 (P A F C) や固体高分子形燃料電池 (P E F C) では、燃料極に水素が供給されると、電極反応によって水素原子から電子が解放され、水素イオンを生じるとともに、電子は外部回路を経て空気極に到達する。この外部回路を通過する電子が外部に仕事をするための電流 (空気極から燃料極の方向) を構成する。他方水素イオンは電解質中を燃料極から空気極の方向に移動し、空気極では水素イオン、電子、および外部から導入された空気中の酸素が結合して水を生成することになる。すなわち、燃料極では水素の酸化反応が進行し、空気極では酸素の還元反応が起こっていることになる。電気化学では、酸化反応 (電子を放出) を起こす電極をアノードと称し、還元反応 (電子を吸収) を行う電極をカソードと称している。したがって、燃料極はアノードであり、空気極はカソードになる。

P A F CとP E F Cの電極反応を以下に示す。



この場合電極触媒には白金又は白金・ルテニウム合金が用いられる。特に改質ガスを燃料として導入する場合は、白金触媒がCOによって活性を劣化するので、それを防ぐためアノードにおいては白金・ルテニウムを用いる。

熱力学的な原理によれば、カソードの電位は、アノードのそれに比べて理論的には1.23V高いが、電流が流れると電極上で分極現象 (活性化、拡散、抵抗分極などの非可逆損失が含まれる) が起こり、電位差 (電池電圧) は1ボルト以下に低下する。したがって、実用上の燃料電池は、セルを多数積層してパッケージ化したスタックが基本となっている。

図3 燃料電池セルと発電プロセス

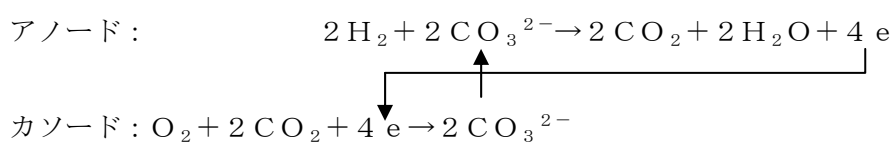
## 2. 燃料電池の種類と電極反応

燃料電池はその種類によって、動作温度が大きく異なっており、それによって出力規模や利用分野、したがって予想されるユーザは互いに異なったものとなっている。先に述べたP A F C、P E F Cは、夫々200℃および80℃のように比較的低温で動作するので、

低温型燃料電池と呼ばれ、分散型のコージェネレーション電源や自動車用動力源として実用化に向けた努力が続けられている。これに対して熔融炭酸塩形燃料電池（MCFC）および固体酸化物形燃料電池（SOFC）は夫々650℃程度および600～1000℃の高温で動作するので、高温型燃料電池と称される。

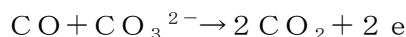
高温型燃料電池のセル動作は低温型と異なり、カソードで生成された酸化物イオンが電解質中をアノードの方向に移動するので、反応性物質はアノードで放出される。この特性はアノードで燃料ガスの濃度が薄められ、燃料率を下げる可能性を提起する。他方酸化物イオンがアノードに導入されるので、燃料が酸化され易く、水素のみならずCOや炭化水素系燃料など非常に広い範囲の燃料が利用可能である点に特徴が認められる。

MCFCのアノードおよびカソードでの電極反応は



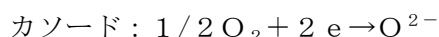
のように表せ。この場合、負の電荷を持つ炭酸イオン $\text{CO}_3^{2-}$ は電解質中をカソードからアノードの方向に移動し、アノードで外部に排出された $\text{CO}_2$ は、アノードにおいて外部から導入されてサイクルを完結する。

MCFCでは水素以外にCOも燃料として使われる。この場合カソードでの酸素の還元反応に変化はないが、アノードにおいては



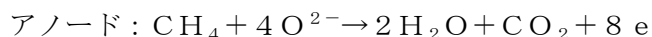
となり、全反応はCOの酸素による酸化反応となる。

SOFCにおいては、水素を燃料として使う場合は、電極反応は



で表される。燃料がCOの場合は、アノードでCOが酸素イオン $\text{O}^{2-}$ によって酸化される。

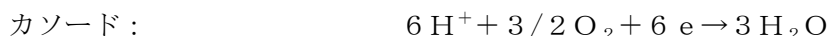
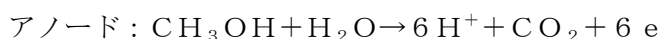
SOFCは動作温度が高いため、メタンのような炭化水素系燃料も反応に加わることが可能であり。燃料がメタンの場合、アノードでの電極反応は



のように書くことができる。又発熱反応である電気化学反応と吸熱反応である改質反応をセル内で組み合わせ、熱の利用効率を高めることが可能になる。電極反応速度が高く、過電圧が低いなどの特徴も含めて、高温型燃料電池は高効率発電を実現させる素地を備えている。

図4 SOFCの写真（京セラの出力1kW家庭用コージェネレーションプラント）

携帯用機器などへの適用が考えられている直接メタノール形燃料電池（DMFC）は、燃料がメタノール水溶液であり、動作温度は常温付近のため低温型の属す。電極反応は



である。

低温型は電極反応が遅い、すなわち活性化分極による過電圧が大きくなるので、電極反応を促進するために白金やルテニウムのような高価な貴金属が使われる。高温型は動作温度が高く、熱機関的な要素を兼ね備えているため、当初は中規模発電プラントとして位置付けられることが多かったが、最近SOFCは出力が1kW以下の小容量電源としての開発が進められており、家庭や自動車の補助電源を含む幅広い範囲での実用化も期待されている。

DMFCはPEFCと同様に常温に近い温度で動作し、ポータブル電源および携帯電話やラップトップ型コンピューター用電源としてこれを実用化するための研究開発が進められている。表1に各種燃料電池の主要な仕様、性能および用途を比較して示す。

表1 各種燃料電池の仕様と用途

| 項目         | PAFC                       | MCFC                                | SOFC   | PEFC  |
|------------|----------------------------|-------------------------------------|--|---|
| 電解質の種類     | リン酸水溶液                     | 熔融炭酸塩                               | セラミックス                                       | 固体高分子膜  |
| 作動温度(℃)    | 200                        | 650                                 | 600-1000                                     | 60-80   |
| 燃料         | H <sub>2</sub> /改質ガス       | H <sub>2</sub> /CO/改質ガス             | H <sub>2</sub> /CO/CH <sub>4</sub> 等<br>改質ガス | H <sub>2</sub> /改質ガス                          |
| 酸化剤        | 酸素/空気                      | O <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> /空気 | 酸素/空気  | 酸素/空気   |
| 発電効率(%LHV) | 45                         | 45-55                               | 45-60<br>SOFC/GT, STを含む                      | 35-(60)<br>H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> を含む |
| 主な用途       | 分散型電源<br>商用化<br>100-200kW級 | 分散型電源<br>商用化<br>200kW級              | 分散型、家庭用、<br>自動車補助電源<br>数kW-数十MW,<br>携帯用超小型   | 自動車用動力源<br>家庭用、分散型<br>電源、携帯用、<br>準商用化         |

### 3. 評価装置

本特集は燃料電池と評価装置に焦点を当てているので、最後に燃料電池のための評価および計測装置関わる3項目について、その意義を簡単に触れておきたいと思う。

#### (1) セルの発電特性

燃料電池の性能を表す最も基本的な特性は電流-電圧特性曲線であり、セル性能の全貌を描く地図の役割を果たすともいえよう。これは図5に示すような電流値に対するセル発電電圧の関係であり、ターフェルプロットと呼ばれている。これを正確かつ高い精度で描くことは、各種分極(理論起電圧からの電圧低下)による損失パターンの分析を可能にし、燃料電池の効率等性能を改善させる手がかりを提供することになる。運転温度と圧力、燃

料の性情や供給量ならびに水分補給などの運転条件、電池の構造や材質、電極触媒や電解質など各種部材の劣化状況などによってこの特性曲線は変化するため、最適設計条件や運転条件の把握および劣化の診断に役立てることができる。

運転条件を大きく変えた場合の特性変化は、電圧—電流特性の変化から読み取れるが、微妙な条件の変化に対応する特性の変化をこの図から読み取ることは難しく、そのようなケースでは、電気化学反応から推論される単純化された等価回路をベースに、交流インピーダンス法による電圧応答などの測定値を解析することによって種々の情報を得ることが可能になる。

## 図5 燃料電池セルの電圧—電流曲線

### (2) 電極触媒のリアルタイム解析

燃料電池、特にPEFCの耐久性を向上させ、コストを低減することは、家庭用や自動車用燃料電池システムの実用化を達成するための必須の条件である。そのためには、電極触媒のミクロな挙動を把握することが極めて重要な課題であり、それらを目的とした評価研究の例を以下に概説する。

東京大学とトヨタ自動車は、豊田中央研究所、高輝度光科学研究センター大型放射光施設(SPring-8)、高エネルギー加速器研究機構放射光科学研究施設(PF)、鳥取大学と共同で、PEFC触媒のリアルタイム解析を行った。燃料電池の動作条件下で、カソード白金ナノ粒子触媒の酸化還元挙動をSPring-8とPFの放射光を用いて捕らえ、電池作動時の電圧変化によって引き起こされるカソード触媒表面の反応メカニズムを明らかにした。この解析により、酸化・還元反応夫々に4つの素過程が存在することを発見した他、開回路電圧よりも電池セルの電圧が増加すると、白金触媒の内部に酸素が入り始め、白金触媒溶出の引き金になることを突き止めた。

千葉大学の研究グループも、上と同じくSPring-8の高輝度放射光を用いたX線回析によって原子配列を精密に観察し、ルテニウム微粒子に酸素原子が吸着すると、表面の原子配列に秩序層がなくなる“構造上の乱れ”が起こる現象を観測した。

東京工業大学の研究グループは、MRIを用いて稼働中のセル内水分濃度分布を計測する技術を開発した。市販のMRI装置を用い、スピネコー法で計測、電池出力の増加に伴い、アノード側の水分量が低下していく状態を可視化した。

### (3) 水素センサー

燃料電池自動車(FCEV)においては極めて純粋な水素が燃料として使われるか、それを供給・貯蔵、および処理する場合、その漏洩を検知することが安全対策上重要な課題になっている。最近、空気に対して非常に濃度の低い水素ガス(0.01%)を短時間で容易に検知する技術開発が多くの研究機関において行われている。

以上3つの課題を取り上げ、計測・評価技術の意義や具体的成果の1部を簡単に説明した。計測・評価デバイスやシステムは、技術開発を支える基盤的技術であることはいうまでもないが、特に燃料電池の開発においては、電極触媒や電解質材料など電気化学反応に伴うミクロな挙動解析がますます重要性を増している。今回の特集はこの点において意義のある企画であったといえよう。

#### 参考文献

- 1) 水素・燃料電池ハンドブック編集委員会編；水素・燃料電池ハンドブック、2006年9月、オーム社
- 2) 有機エレクトロニクス材料研究会編；現場から見た燃料電池の展望と有機材料の役割、2006年7月
- 3) 本間：燃料電池入門講座、電波新聞社(2005)
- 4) 電気、日経産業、日刊工業新聞、および化学工業日報記事07年3月20日
- 5) 日刊工業新聞07年1月10日

#### 概要

本稿は「一体燃料電池とはどういうものか」を初心者向けに分かり易く説明することを目的に書かれた解説文であり、燃料電池の特徴、種類、および各種燃料電池の動作原理と利用について概説した。又本特集の目的が評価装置にあることから、最後にこの課題についての幾つかの問題点を議論した。