

燃料電池総論

石原 達己

1 はじめに

燃料電池は電解質を挟んでイオンを輸送し、電気化学的に燃料を燃焼することで、大きなエネルギー変換効率を得られるとともに、窒素酸化物などの環境汚染物質を排出しないので、環境調和な電源として、その普及が期待されている。燃料電池はイオン伝導を示す固体電解質、燃料の酸化を行うアノード電極触媒および空気中の酸素の還元を行うカソード電極触媒から主に構成され、それぞれの材料に異なる性質が要求される。現在の燃料電池は家庭用電・熱併産システムとして、商用化が行われ、“エネファーム (Ene・Farm)” という商品名で普及が始まっている。震災以降、エネルギーに対する関心は高く、それまで価格が高かったこともあり、普及が遅れていた家庭用燃料電池システムではあるが、政府の補助金もあり、図1に示すように、現在、年間1万台以上のシステムの販売が行われている。しかし、新規に販売されるシステムの多くは新築の戸建てへの販売であり、価格や耐久性などで、まだまだ課題が多く、さらに性能の向上や詳細な材料の構造制御が求められ、各種の分析手法の応用が期待されている。現状で、最も大きな課題は価格の低減であるが、長期的な安定性や信頼性

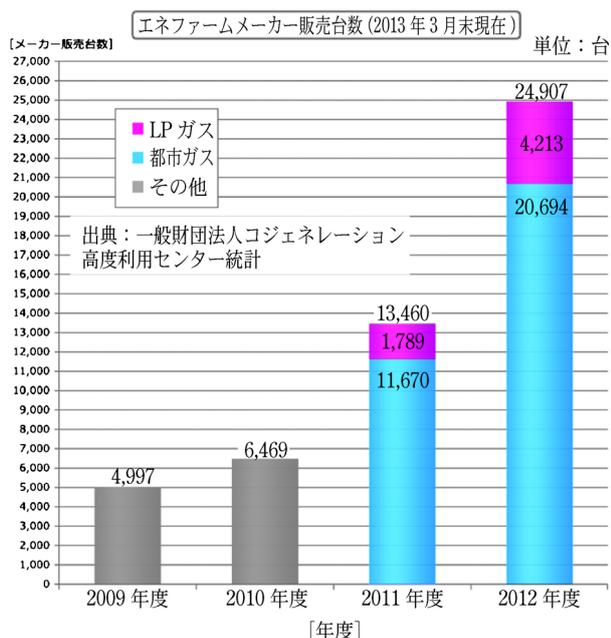


図1 家庭用燃料電池システムの販売台数の推移

の確保も重要な課題となっている。本稿では、現在、普及の始まっている燃料電池として、 H^+ または OH^- 伝導を示すポリマーを電解質とする燃料電池 (polymer electrolyte fuel cell, PEFC) と酸素イオン伝導を示す酸化物を電解質とする燃料電池 (solid oxide fuel cell, SOFC) について、現状を紹介するとともに、特にSOFCについて新しい表面分析手法である low energy ion scattering (LEIS) 法の応用例を紹介する。

2 PEFCの概要と課題

図2にはPEFCの発電の概念図を示した。PEFCは電解質にナフィオンなどの H^+ 伝導を示すポリマーを用い、電極としてPt/Cを両極に用いるセルが一般的である。この一般的な構成のセルでは、アノード上で H_2 は H^+ と電子に解離し、 H^+ が電解質を經由して、カソードに移動し、カソード上で O_2 から生成する OH^- と反応して H_2O を生成する。 H^+ 伝導は室温付近の低い温度でも可能であるので、室温作動型燃料電池を実現できる。しかし、室温では温度の除去が難しく、伝導度も向上するので、わずかに高い温度のほうが、出力も得られることから作動温度として $80^\circ C$ 程度で運転される。電解質の H^+ 伝導性高分子は酸性度が高く、容易に金属を溶解するので、安定性と触媒活性からPtがもっぱら電極触媒に用いられるが、Ptは高価であることから、Ptを代替できる触媒系またはPtの使用量を削減できる触媒系の開発が行われている。Ptを高分散で担持する目的で、高表面積の炭素が用いられる。炭素は高い電位で

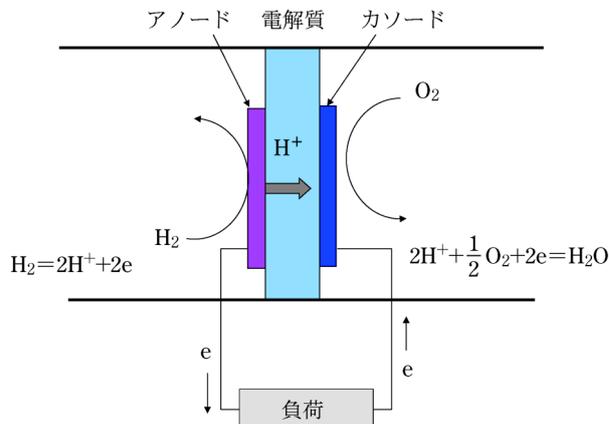


図2 PEFCの発電の概念図

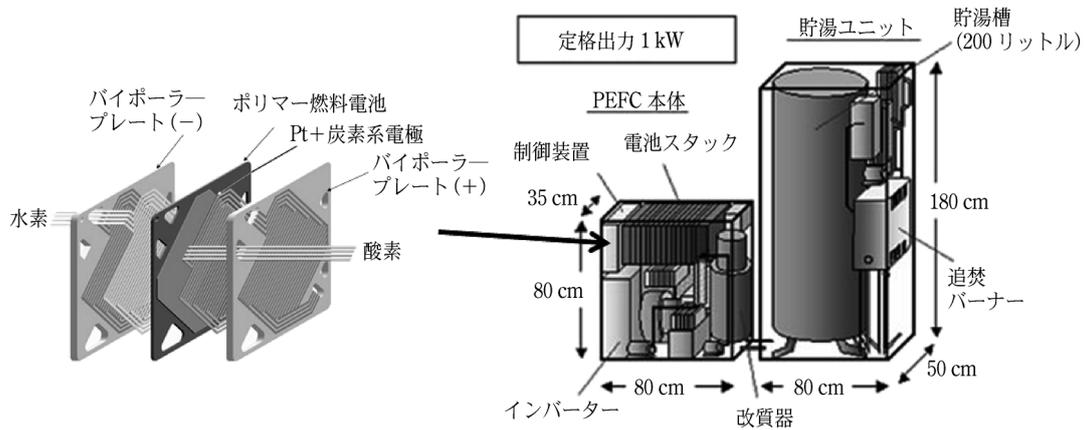


図3 代表的なPEFCセルの構造とシステムの構成例

表1 PEFCとSOFCを用いる家庭用コジェネレーションの比較

		SOFC型エネファーム		参考：PEFC型エネファーム	
		LPガス，都市ガス仕様共通		LPガス仕様	都市ガス仕様
定格出力		700 W		700 W	
定格発電効率		45% (LHV)		37% (LHV)	35% (LHV)
定格熱回収効率		42% (LHV)		50% (LHV)	50% (LHV)
寸法	発電ユニット	H900 mm×W563 mm×D302 mm (容積：PEFC型比▲46%)		H900 mm×W900 mm×D350 mm	
	貯湯ユニット [貯湯量]	H1,760 mm×W740 mm×D310 mm (容積：PEFC型比▲36%)		H1,900 mm×W750 mm×D440 mm	
		[90 L]		[200 L]	

は電気化学的に酸化されることから、作動条件を選択することで長期的に安定な運転を実現できる。図3には代表的なセルの構造とシステムの構成を示す。代表的なセルでは電極をホットプレスで取りつけた電解質を、カーボンからなる溝付きの集電プレートで圧着して作製される。高分子電解質は、自身がガスシール材も兼ねることが可能なので、圧着だけでガスのシールと集電を行うことができる。PEFCでは高分子内をH₂は一部、物理的に透過するので、両極での水素濃度差が縮まり、開回路起電力が0.8 V程度と低くなる。しかし、ナフィオンなどの高分子電解質は十分な大きなイオン伝導度を示すので、内部抵抗が低く、大きな電流を流すことが可能であり、大きな出力密度の達成が行える。優れた伝導度を長期にわたり維持するには、高分子電解質の加湿は重要で、80℃で運転の場合、70～80℃程度での加湿を行ったH₂および空気を用いる。ただし加湿により、ナフィオンの側鎖の酸素の部分で加水分解を生じやすく、ナフィオン膜の強度や安定性が低下するので、注意が必要である¹⁾。

単セルを直列または並列で連結してセルスタックを作製し、所定の出力の達成を行ったスタックを作製後、システムを構成する。システムでは図3に示すように、燃料改質部とセルスタック、熱交換器、貯湯槽より構成

される。貯湯槽ではセルの故障時でも、熱湯を得る必要があることからバックアップ用の小型ボイラーを設置する必要がある。家庭用燃料電池システムの外観はいずれのセルでもほぼ同じであり、セルの出力密度の大きさに応じて、燃料電池ユニットの大きさが変化することになる。

PEFCを用いるエネファームの仕様を表1に示した。PEFCでは家庭用燃料から純度の高い水素を得る必要があり、燃料の事前での水蒸気改質とそれに続くCO変質、部分酸化プロセスが必要となる。各プロセスでエネルギー損失があり、最終的に都市ガスから水素を作る過程でのエネルギー損が大きいため、最終的な燃料の電気への変換効率は35%程度である。熱の回収と併せて、エネルギーの有効利用率は80%程度となる。現在のPEFCの課題は、エネルギー変換効率の向上、コストの低減と信頼性の向上である。コストの削減においてはやはりPtの使用量の低減が重要で、高分散にPtを担持する技術の開発やコアシェル型にPtを担持することが求められている。種々の担持方法や調製法が検討されている。

一方、H⁺伝導性ポリマーに代わりOH⁻伝導性ポリマーからなるアルカリ膜型燃料電池の開発も行われている。この燃料電池ではOH⁻伝導性の四級アンモニウム

基または四級ホスホニウム基の対イオンが CO_3^{2-} および HCO_3^- である陰イオン交換膜高分子を電解質に用いることで、電極に Pt 以外の安価な金属も使用できるようになる。特に Fe-Co 系などの金属アノードの使用も報告されており、安価なセルの開発において可能性がある²⁾。アルカリ電解質は通常は Li-K 系の熔融塩を用いたセルが宇宙船などの限られた環境で実用化されているが、大気中の CO_2 による伝導度の低下等を生じやすいので、広く利用される状況ではなかった。しかし、アルカリ膜電解質は比較的、大気中の CO_2 にも安定であることが報告されるにつれて、検討事例が増加している³⁾。出力についてはまだ、ナフィオンセルに比べると低いものの、PEFC の新しい動向として注目される。

3 固体酸化物電解質燃料電池の現状と課題

固体酸化物形燃料電池は SOFC と呼ばれ、電解質を酸素イオン伝導性固体電解質で構成される燃料電池である。電解質は酸化物なので、PEFC に比べるとはるかに安定であるが、酸素イオンの伝導には高い温度が必要であり、作動温度は 600~900 °C 程度と高くなる。しかし、作動温度が高いため、電極には高価な Pt を用いなくても作動が可能で、Ni 系の電極触媒が主に用いられる。電解質には一般的には酸素イオン伝導性酸化物が用いられる。酸素イオン伝導体として Y_2O_3 安定化 ZrO_2 (YSZ) が広く用いられてきた。図 4 には代表的な酸素イオン伝導体のイオン伝導度の比較を示す。 ZrO_2 に比べて、いくつかの酸化物において高い酸素イオン伝導度が報告されており、SOFC の電解質として CeO_2 系また

は LaGaO_3 系酸化物がよく検討されている。 CeO_2 は還元雰囲気電子伝導が発現し、起電力が低下するので、電解質としての使用には作動温度が限定される。一方、 LaGaO_3 系電解質は筆者らのグループで見いだした電解質であり⁴⁾、優れた酸素イオン伝導性と広い酸素分圧下での安定性から、低温作動型 SOFC の電解質としては主流となっている。図 5 には LaGaO_3 の薄膜を用いたセルの発電特性を示した。図 5 に示すように、1.1 V と

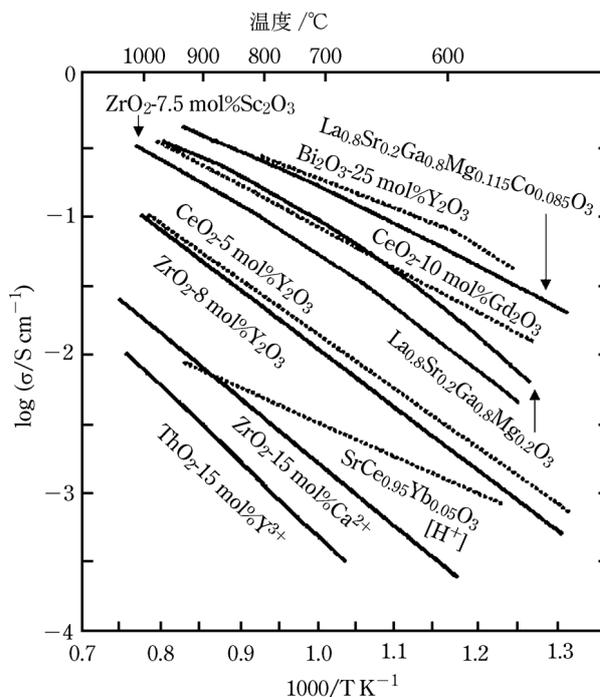


図 4 代表的な酸素イオン伝導体のイオン伝導度の比較

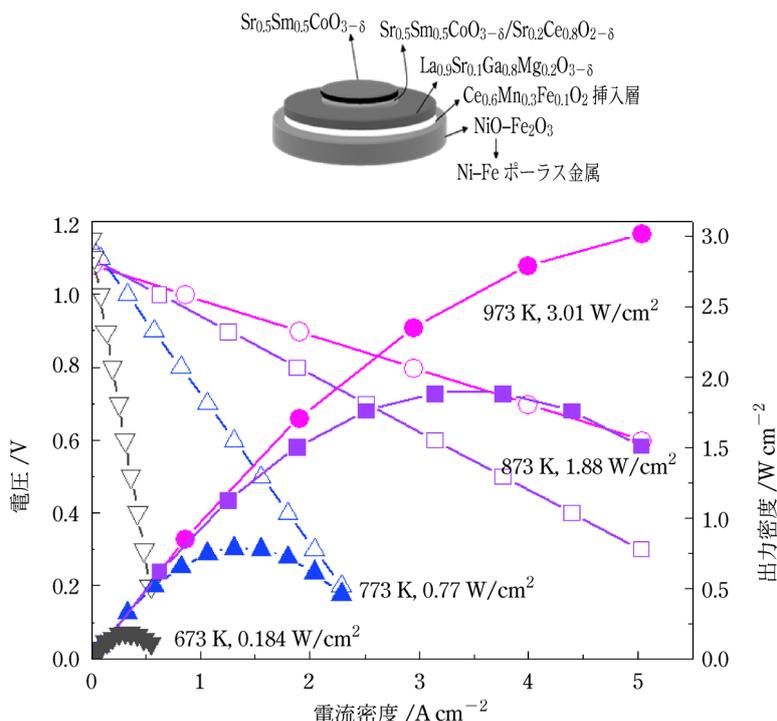


図 5 LaGaO_3 の薄膜を用いたセルの発電特性

いうほぼ理論起電力が得られるとともに、400℃においても180 mW/cm²という大きな出力を示すセルの作製が報告されている⁵⁾。現在、SOFCは電解質の薄膜化技術の進歩により、作動温度は低温にシフトし、商用セルで800℃程度、将来的には600℃程度での作動が実現できると期待されている。一方、カソードには酸素の解離に優れた活性を有するペロブスカイト型酸化物が広く用いられてきたが、近年は安定性からLa_{0.7}Sr_{0.3}Fe_{0.8}Co_{0.2}O₃ (LSCF)が広く用いられている。LSCFはYSZと、1100℃以上の高温で反応し、高抵抗抗のLa₂Zr₂O₇を生成することから、YSZ電解質膜上に直接LSCFカソードを作製できず、界面に反応抑制層としてGd添加CeO₂膜が挿入される。一方で、LaGaO₃系電解質では、表面反応性に優れるLaCoO₃系酸化物を直接、カソードとして使用できるので、構造を簡素化できる。いずれにしても、現在のSOFCでは長期的な安定性の確保に向けて、種々の検討が行われており、多くの薄膜が挿入される構造となっており、熱膨張係数を一致させ、セルの破壊を抑制するとともに、反応性を抑制する必要がある。

SOFCの現在の課題はPEFCと同様に価格の低下と長期的な信頼性の確保にある。SOFCは高温で作動するので、家庭用システムでは、電力需要の低下する夜間でも発電を停止することはなく、100 W程度で発電を行う。そこで、起動と停止の容易なPEFCに比べると長い耐久時間が必要であり、安定性の向上に向けて、現在精力的な検討が行われている。長期安定性には、比較的初期に生じる劣化の抑制と、長期にわたり性能が低下する劣化を抑制する必要がある。一般的には初期劣化は電極の焼結などの幾何学的な形状の変化などの影響が大きく、長期的な劣化は不純物の影響や部材間の反応などのゆっくりした反応による劣化が中心である。近年、空気や燃料中の不純物による性能の劣化が課題となっている。特に空気中の硫黄成分による劣化が指摘されている。空気中の硫黄化合物は、おもに臭い成分由来であり、硫黄によるLSCFカソードの性能低下が報告されている⁶⁾。硫黄による電極の失活は、主にアノードがよく知られていた。これは燃料由来の硫黄成分によるNiSの生成による被毒である。一方、近年、空気中の硫黄成分はLSCFの相分離を促進し、SrSO₄の生成と電極の焼結を進め、電極は多孔度が低下するので、IR損および過電圧が大きくなることが報告されている⁶⁾。このような空気極の変化はまだ十分機構が判明していない。ところで、このような変化はカソード酸化物の表面組成の変化と関係があることがわかりつつある。この点で、カソード酸化物の表面組成の変化の解明は安定性に関して重要な情報を与える。

近年、low energy ion をプローブとする新しいイオン

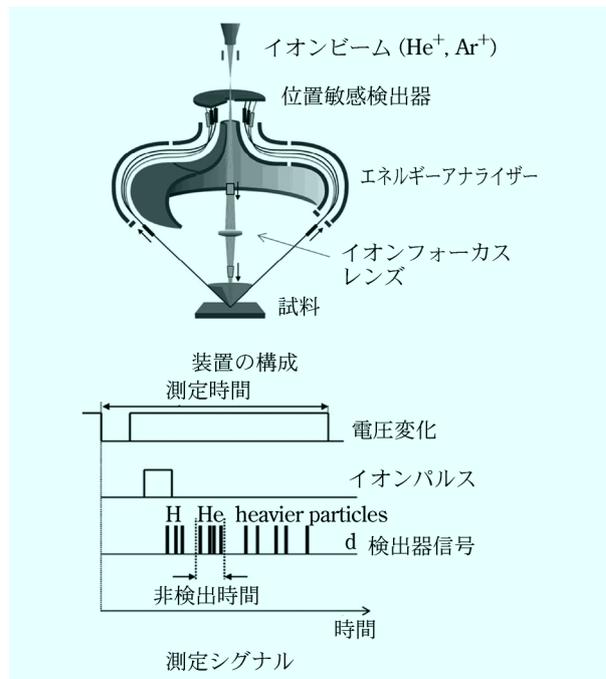
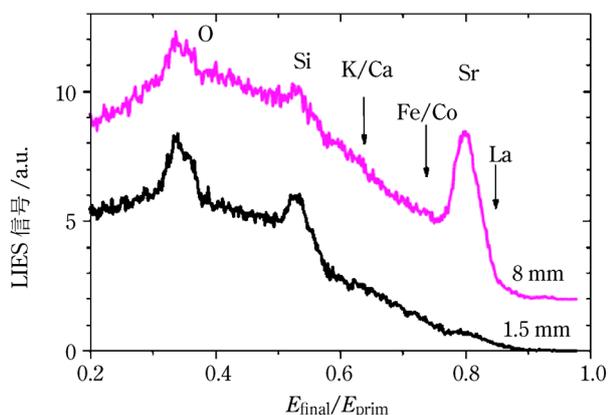


図6 Low Energy Ion Scattering の高感度検出器と分析例

ビーム表面分析方法が開発され、その応用が期待されている⁷⁾。図6にはLEISの原理を示すが、LEISはHe⁺などの低エネルギーイオンビームを照射し、散乱する表面原子をエネルギーフィルターで解析することでごく表面近傍の元素分析を行うもので、表面1層に含まれる元素に対して、感度が高く、X線光電子分光法(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)よりもより浅い表面領域の分析に適した分析法として注目される。1995年ころより実際の測定結果が報告されているが、近年、図6のような高感度検出器の開発により、実際の分野での分析が加速している。LEISにより、He⁺イオンと表面でのSiO₂の電子的な中和過程が検討されている⁸⁾。LEISでは¹⁸Oと¹⁶Oの交換する様子がわかるので、同位体程度の質量数の違いによる散乱挙動を検知できることが報告されている。そこで、従来は不可能であった表面近傍の元素の分布を検知でき、新しい知見が得られつつある。たとえば、KilnerらはLa(Sr)Fe(Co)O₃などのペロブスカイト型酸化物では表面にはLa等のAサイト元素が濃縮されやすく、とくにSrなどのイオンサイズの大きいドーパントが表面に濃縮されやすいことをLEIS分析で見出している⁹⁾。図7には1000時間劣化後のLSCF膜による空気分離後のLEIS分析の結果を示しているが、空気の送入口近くの膜の最表面はSiO₂で覆われており、さらにその下流側にはSrの濃縮した表面が生成していることが報告されている⁹⁾。表面ではFe、CoのBサイトは検知されず、Srが濃縮している。Srが凝縮することから、先に、紹介したような空気中の硫黄成分など、Srと反応性の高い不純物によって空気極が失活しやすくなることが容易に推定され、今後の電極



図中の数字は入口からの距離

図7 LSCF膜の1000時間作動後のLEIS分析結果

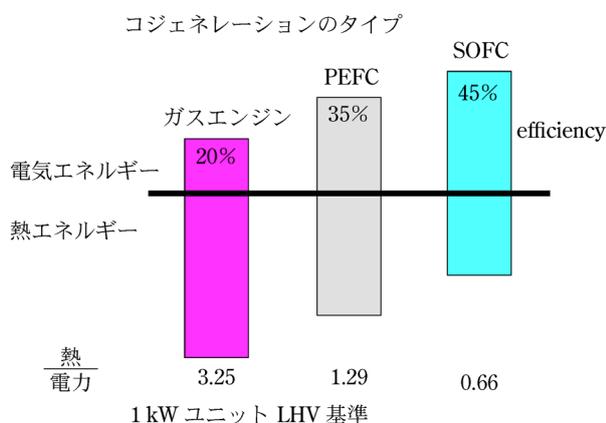


図8 家庭用の熱電併産システムの発電効率の比較

の安定性に関して重要な知見になると期待できる。これらの新しい分析法の展開により、従来は不明であった多くの現象の解明が進むと期待され、この点でも固体であり、反応場がはっきりしているSOFCは分析対象として興味深いと考えている。

SOFCを用いる発電システムもすでに、エネファームtype Sという名称で市場に投入されている。表1には市場に投入されているSOFCの規格をPEFCと比較して示した。PEFCに比べると発電装置のユニットサイズが小さく、また排熱量は少なくなるので、貯湯槽の大きさも小さくなっている。排熱の温度レベルは高いことから、90℃程度の温度の貯湯も可能である。図8には家庭用の熱電併産システムの発電効率を示した。現在、市販されているシステムはECOWILLと言われるガスエンジン、Ene・Farmと言われるPEFCとSOFCの二つのシステムがある。いずれも総合のエネルギー利用効率は80%程度であり、得られる熱と電気の割合が方式で異なる。ECOWILLでは電気というよりむしろ熱の提供が多く、SOFCでは電気の割合が高い。これに対してPEFCでは熱と電気の割合がほぼ同じとなっており、電気と熱の割合に応じてタイプを選択することになる。

SOFCは比較的燃料への制約がなく、直接炭化水素型などが今後開発されるに従い、大幅な低価格化も期待できることから、長期的な安定性などにおいて、依然として課題は多いものの、今後の展開が期待される燃料電池である。

4 おわりに

燃料電池についての開発の現状を紹介した。現在、日本では家庭用の燃料電池の普及が始まっており、すでに年間1~2万台の市場がある。これは諸外国の状況に比べると極めて異例の状況である。これほど燃料電池の市場が成熟しているのは日本のみなので、燃料電池においては日本は世界最先端である。今後のエネルギーの高騰や環境問題を考えると、必ず燃料電池は重要な技術になると考えられるので、日本の将来の重要な産業になると期待している。本稿では触れなかったが自動車用の燃料電池も開発が加速しており、2015年頃より商用化が加速するとされている。そこで、今後、燃料電池の市場が広がるに従い、新たな課題やさらに次世代型の燃料電池開発の必要性が高まり、研究はさらに活発化すると期待している。

文献

- 1) H. Michishita, Y. Misumi, D. Haruta, T. Masaki, N. Yamamoto, H. Matsumoto, T. Ishihara: *J. Electrochem. Soc.*, **155**, B969 (2008).
- 2) X. Li, B. N. Popov, T. Kawahara, H. Yanagi: *J. Power Sources*, **196**, 1717 (2011).
- 3) E. Gülzow, M. Schulze: *J. Power Sources*, **127**, 243 (2004).
- 4) T. Ishihara, H. Matsuda, Y. Takita: *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 3801 (1994).
- 5) Y. W. Ju, S. Ida, T. Ishihara: *RSC Advances*, in press.
- 6) F. Wang, K. Yamaji, D. H. Cho, T. Shimonosono, H. Kishimoto, M. E. Brito, T. Horita, H. Yokokawa: *J. Electrochem. Soc.* **158**, B1391 (2011).
- 7) H. H. Brongersma, M. Draxler, M. de Ridder, P. Bauer: *Surface Science Reports*, **62**, 63 (2007); H. H. Brongersma, T. Grehl, P. A. van Hal, N. C. W. Kuijpers, S. G. J. Mathijssen, E. R. Schofield, R. A. P. Smith, H. R. J. ter Veen: *Vacuum*, **84** 1005 (2010).
- 8) H. Tellez, R. J. Chater, S. Fearn, E. Symianakis, H. H. Brongersma, J. A. Kilner: *Appl. Phys. Lett.*, **101**, 151602 (2012).
- 9) J. A. Kilner, S. J. Skinner, H. H. Brongersma: *J. Solid State Electrochemistry*, **15**, 861 (2011).



石原達己 (Tatsumi ISHIHARA)

九州大学 (〒819-0395 福岡市西区元岡744)。九州大学大学院総合理工学研究科修士。工学博士。《現在の研究テーマ》エネルギーと環境関連触媒。《主な著書》“Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells”, (Springer)。《趣味》熱帯魚観賞、蘭の栽培。