

燃料電池の知識

M1 川原村 敏幸

1. 始めに

今回のゼミでは、燃料電池が今なぜ注目を浴びているか、それについて燃料電池の基礎知識を理解してもらうことによって知ってもらいたい。

その後、この燃料電池を通してどのような研究を具体的にやっていきたいかを示したい。

2. 燃料電池の特徴

燃料電池発電は、以下に示す特徴を持つ。

- (1) 従来の発電システムとは異なり、化学エネルギーを直接電力として取り出す新しい発電システムであり、発電効率が40～65%と高く、排熱を利用した総合エネルギー効率は80%程度まで期待できる
- (2) NO_x 、 SO_x の排出量が少ないことに加え、発電効率が高いことから燃料電池の導入・普及が進むことによって CO_2 排出量が低減でき、地球温暖化の防止に貢献できるなど低環境負荷な発電方式
- (3) 天然ガス、メタノール、LPGなど、多種多様な燃料が利用可能で、燃料電池の種類によっては、石炭ガス化ガスの使用も可能
- (4) タービン、発電機などの大型回転部がないことにより、騒音、振動が少ない

以上のことから、経済の持続的成長、エネルギーの安定供給を図りつつ地球環境を保全できる新発電方式として燃料電池への期待が高まっている。

燃料電池発電と従来の発電(火力発電)の違いを Fig. 1 に示す。

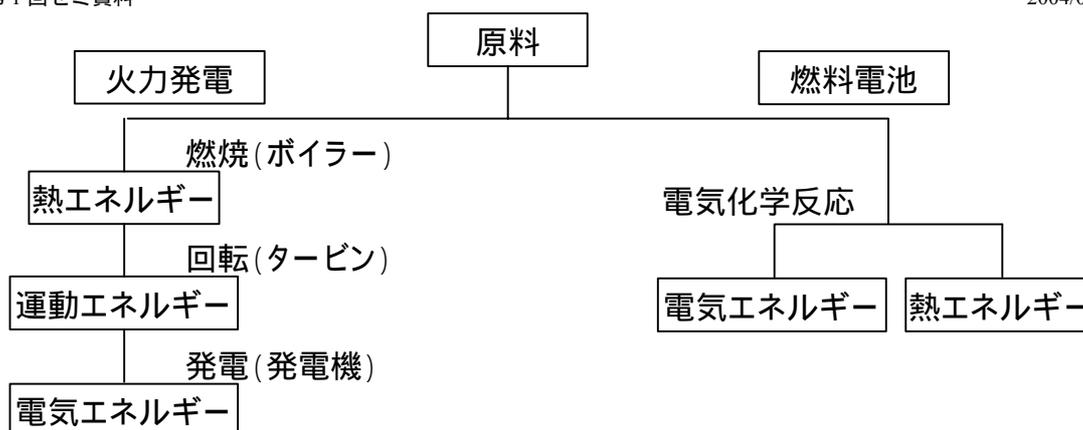


Fig. 1 燃料電池発電と火力発電のエネルギー変換系統の相違

燃料電池発電、火力発電のいずれにおいても燃料を酸化する反応が起こる。

まずは、火力発電においては、燃料の化学エネルギーが化学反応により熱エネルギーに変換され、その熱で水蒸気を発生し、タービンを回すことにより熱エネルギーが運動エネルギーに変換され、発電機によって電気エネルギーに変換される。熱エネルギーから運動エネルギーへの変換時に、カルノーサイクルの制約を受けるため、極端にエネルギー変換効率が低下する。具体的には現在の火力発電所における最終的なエネルギー変換効率は、多く見積もってもせいぜい40%程度となっている。

一方、燃料電池発電は、エネルギー変換途中に熱的変換や機械的変換などの化学エネルギーを電気エネルギーに変換する過程における代替変換がなく、直接電気エネルギーに変換されるので、75～80%という高いエネルギー変換効率を得られる可能性がある。また、エネルギーロスとなる残りの約20%のエネルギーは熱の発生に使われる。また燃料電池は構造上、可動部分が少ないので騒音が発生せず、反応による生成物も水と二酸化炭素、窒素などの環境にとって無害な液体および気体である。さらに、言うまでもなく、ほかの発電機関に比べ燃料電池のエネルギー変換効率が高いため、燃料電池の普及が進むことによって、二酸化炭素の排出量が低減されるのは明らかである。以上のことにより、間違いなく燃料電池は低環境負荷な発電システムであると言える。

次の節ではそんな燃料電池の歴史を示す。

3. 燃料電池の歴史

燃料電池の歴史は、1801年にイギリスのデービー卿が「石炭、木炭などの固体燃料から電気エネルギーが取り出せる」ことを原理的に予測したことから始まる。1839年に同じくイギリスのウィリアム・グローブ卿が世界初の燃料電池実験を成功させた。このときの実験方法は常温でカソード、アノードに白金を使用し電解液として希硫酸を使用したもので、水の電気分解の逆反応で発電ができることを公開実験で証明した。その後さまざまな基礎研究開発が行われてきたが、残念なことに、当時はこのような電池に対する要求があまり

なかったことや、電極材料、構造などに関する技術が不足していたことや、実用的に使用できるほどの電流を取り出すことが不可能であったなどの理由により、あまり注目を浴びなかった。

そして約1世紀遅れた、1932年にイギリスのベーコン卿が動力源としての研究を開始、1959年には5kWの試作燃料電池を公開し、1965年にはアメリカの人工衛星 Gemini 5号の電源として GE 社の固体高分子型燃料電池 (PEFC) が搭載された。これによって、燃料電池が実用電池として注目を集める大きな引き金となり、1970年代から80年代にかけて世界各国がエネルギー危機と環境破壊の問題に直面し環境に有害な物質を排出せず高越の高いエネルギーシステムの開発が求められるようになると、燃料電池はまさにこの要求に適した発電システムとして脚光を浴び始めた。また、1997年のCOP3をはじめとする二酸化炭素排出規制の世界的な動きが燃料電池開発に拍車をかけた。

一方、日本では、1950年代から民政への利用を目的に様々な企業、大学などの研究機関において研究開発が行われてきて、1992年には燃料電池はすでに実用化の段階に達しているが、未だ、運転方法、寿命、信頼性、量産技術や製造コストなどの面で多くの問題が残されている。

4. エネルギー変換効率

この節においては各発電機関の最大エネルギー変換効率について説明する。

4.1 熱機関の最大エネルギー変換効率

一般に系と外界とのエントロピーの総和は、反応が不可逆的に起こるときは増大する。

$$dS + dS' \geq 0 \quad (4-1)$$

熱を仕事に変換する蒸気タービンや内燃機関(ガソリン機関、ディーゼル機関)などの熱機関の効率を考える。熱機関の中で仕事を獲得過程は自発的に起こる。

熱機関に、温度 T_h の高温熱源から h_h の熱を与え、温度 T_c の低温熱源に h_c の熱を放出する。その結果、 h_h と h_c の差に相当する仕事 w が得られる。

この熱機関の全エントロピー変化は、

$$\Delta S = -\frac{|h_h|}{T_h} + \frac{|h_c|}{T_c} \quad (4-2)$$

自発的变化では $\Delta S \geq 0$ であり、

$$|h_c| \geq \frac{T_c}{T_h} \times |h_h| \quad (4-3)$$

従って熱機関の最大仕事 $|w_{\max}|$ は、

$$|w_{\max}| = |h_h| - |h_c| = \left(1 - \frac{T_c}{T_h}\right) \times |h_h| \quad (4-4)$$

熱機関の最大エネルギー変換効率 ε_{rev} は、

$$\varepsilon_{rev} = \frac{|w_{\max}|}{|h_h|} = \left(1 - \frac{T_c}{T_h}\right) \quad (4-5)$$

実際に熱エネルギーを経由する最新の発電所での、一次エネルギーの電気エネルギーへの変換効率は30~40%程度である。

4.2 燃料電池の最大エネルギー変換効率

まず、内部エネルギーの無限小の変化 dU に対して、系が dw の仕事をし、 dq の熱が放出された場合、

$$-dU = dw + dq \quad (4-6)$$

が成り立つ。可逆膨張により外界にする仕事を w_{exp} 、膨張以外の仕事(例えば、外部回路に電流を流す電気的工作など)を w_e とすると、

$$-dU = dq + dw_{\text{exp}} + dw_e \quad (4-7)$$

が成り立つ。ここでエンタルピー H を

$$H = U + pV \quad (4-8)$$

と定義すると、

$$dH = dU + pdV + Vdp \quad (4-9)$$

となる。

また、大きい熱だめのある外界が温度 T' に保たれ、この熱だめに dq' の熱が移されたとき、外界のエントロピーの微小変化 dS' は、

$$dS' = \frac{dq'}{T'} \quad (4-10)$$

と定義される。

dq を系が外界に供給する熱量とすると、 $dS' = \frac{dq}{T}$ であり、式(4-1)から、

$$dS \geq -\frac{dq}{T} \quad (4-11)$$

が成り立つ。もし系で可逆的に反応が進むならば、等号が適用される。

ここで、定圧条件下で熱が移動し、系が膨張の仕事のみをすると仮定すれば、

$$dq = -dH \quad (4-12)$$

となるので、式(4-11)に代入して、

$$TdS \geq dH \quad (4-13)$$

となる。ここでギブス自由エネルギー

$$G = H - TS \quad (4-14)$$

を導入する。一定温度で系の状態が変化するとき、

$$dG = dH - TdS \quad (4-15)$$

定圧での自発的变化に対して、

$$dG_{T,p} \leq 0 \quad (4-16)$$

が成り立つ。式(4-6)、式(4-9)より

$$dH = -dw - dq + pdV + Vdp \quad (4-17)$$

となる。ここで可逆変化では $dw = dw_{rev}$ 、 $dq = dq_{rev} = -TdS$ (式(4-11)より)であるから、

$$dG = (-dw_{rev} + TdS + pdV + Vdp) - TdS \quad (4-18)$$

また、仕事 dw_{rev} を可逆変化に対して $-pdV$ で与えられる膨張の仕事と他の仕事(例えば燃料電池に見られる外部回路に電子を流す電気的工作) $dw_{e,rev}$ とに分けると、

$$dG = \{(-pdV - dw_{e,rev}) + TdS + pdV + Vdp\} - TdS \quad (4-19)$$

ここで定温、定圧の変化では Vdp の項が0となるので、整理すると

$$dw_{e,rev} = -dG \quad (T, p \text{ 一定}) \quad (4-20)$$

可逆過程では、最大仕事を得られ、測定できる変化に対して

$$w_{e,max} = -\Delta G \quad (T, p \text{ 一定}) \quad (4-21)$$

式(4-21)は定温、定圧変化に対して反応過程で得られる膨張以外の最大仕事は、反応過程の $-\Delta G$ の値で与えられる事を示す。

一定圧力のもとでの燃焼反応で得られる熱エネルギー、すなわち燃料の燃焼熱は燃焼反応のエンタルピー変化($-\Delta H$)で与えられるから、エネルギー変換装置の効率は一般には、反応過程のエンタルピー変化に対して目的とするエネルギー(燃料電池では電気エネルギー)がどれだけ取り出せるかの割合で示す。エネルギー変換効率 ε は、

$$\varepsilon = (\text{得られる電気エネルギー} / -\Delta H) \quad (4-22)$$

可逆的燃料電池のような可逆的電気化学電池では、全てのギブスエネルギー変化が電気エネルギーとして取り出せる。従って可逆的電気化学電池の最大エネルギー変換効率は、

$$\varepsilon_{rev} = \left(\frac{-\Delta G_T}{-\Delta H_o} \right) \quad (4-23)$$

ここで、 $-\Delta G_T$ は電池作動温度 T での電池反応に対する $-\Delta G$ の値、 $-\Delta H_o$ は標準状態(例えば 1atm, 298K)での燃料の燃焼反応に対する $-\Delta H$ の値を示す。電気化学電池では電池作動温度に制限がないので、熱機関に対する式(4-5)の制限を受けない。

種々の温度で作動する水素-酸素燃料電池の最大エネルギー変換効率は、液体の水生成に対して、298K で 83%、水蒸気生成に対して 298K で 80%、600K で 75%、1000K で 68% となり、高温動作ほど変換効率は低下する。燃料が燃焼可能な最大温度(水素の場合は 4307K)で運転する理想的な熱機関は、熱機関から熱を放出する低温端の温度と同じ温度で運転する理想的な燃料電池と同じエネルギー変換効率を示す。例えば蒸気タービンは約

900K で運転されており、400K との間で作動させるときの最大エネルギー変換効率は 43% に過ぎないが、一方、400K で運転する水素を燃料とする燃料電池の最大エネルギー変換効率は 78% である。燃料電池は熱機関に比べ、燃料のもつエネルギーを電気エネルギーに高い変換効率で変換できる可能性を持つ。さらに燃料電池発電でのエネルギー損失は、全て運転温度での熱として外部に放出し、有効に利用できる。高温燃料電池からは質の高い熱が放出されるため、その廃熱を利用した廃熱発電（コージェネレーション）に用いることも可能である。

5. 燃料電池の種類

現在開発されている燃料電池は、固体酸化物型、熔融炭酸塩型、リン酸型、固体高分子型、アルカリ水溶液型の 5 種類ある。Table 1 に各燃料電池の特徴を示す。また、Fig. 2 に燃料電池の作動温度と利用形態の関係を示す。ここではアルカリ水溶液型は現在主流とは言えないため、ここでは省略する。

Table 1 燃料電池の種類と特徴

	固体高分子型 (PEFC)	リン酸型 (PAFC)	熔融炭酸塩型 (MCFC)	固体酸化物型 (SOFC)
電解質物質	高分子膜	リン酸水溶液 (H_3PO_4)	炭酸リチウム (Li_2CO_3) 炭酸カリウム (K_2CO_3)	安定化ジルコニア ($ZrO_2+Y_2O_3$)
作動温度	80 ~ 100	170 ~ 200	600 ~ 700	~ 1000
燃料	水素 (炭酸ガス含有不可)	水素 (炭酸ガス含有不可)	水素、一酸化炭素	水素、一酸化炭素
燃料源	天然ガス、メタノール	天然ガス、メタノール ナフサまでの軽質油	石油、天然ガス、 メタノール、石炭	石油、天然ガス、 メタノール、石炭
発電効率 (HHV)	30 ~ 40%	35 ~ 42%	~ 60%	~ 65%
期待される 利用法	家庭用コージェネ 電気自動車	オンサイト型コージェネ 小規模分散型	中規模分散型 大規模集中型	オンサイト型コージェネ 大型火力代替

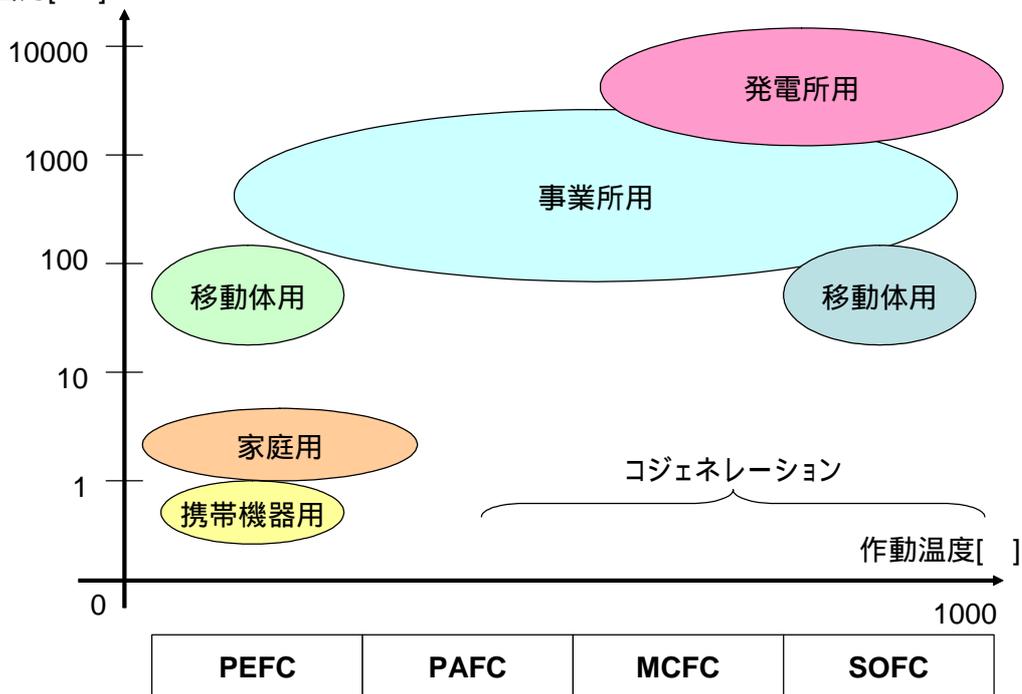


Fig. 2 燃料電池の作動温度と利用形態

5.1 固体高分子型燃料電池(PEFC)

固体高分子型燃料電池 (Polymer Electrolyte Fuel Cell: PEFC)は、近年の研究開発の結果、高出力を得られるようになったことから、最近注目を集めている燃料電池である。PEFCは70~100℃と比較的低温で作動し、固体の高分子膜中をプロトンが移動するという仕組みの燃料電池で、世界的に研究開発が盛んに進められている。PEFCの反応式を式(5-1)、式(5-2)に、原理をFig. 3にしめす。

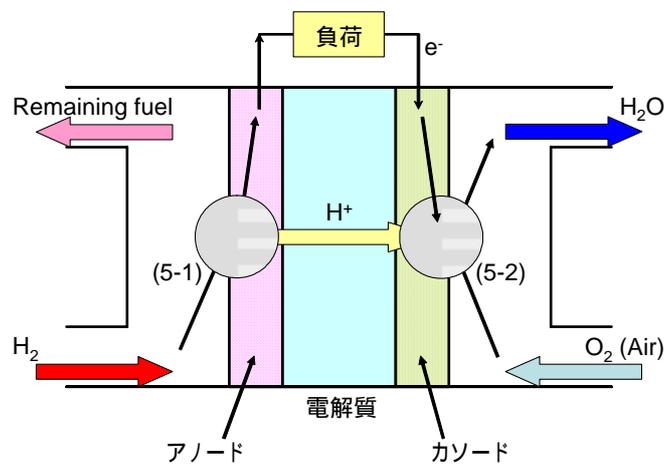


Fig. 3 PEFC の原理

PEFCは電解質として固体高分子膜を用いる。この膜には、イオン交換基としてスルホ基を持つパーフルオロカーボンスルホン酸構造を持つ薄膜(厚さ 50 μ m 前後)が使用できるため、コンパクトな電池を作ることが可能である。発電効率は 35%以上であることから、自動車エンジンの代替用として研究開発が進められている。また、コジェネレーションシステムとして全エネルギー変換効率 70%を目標とし、家庭用電源としての利用も期待されている。

PEFCの長所として以下のものが挙げられる。

- (1) 電解質の散逸の心配がない
- (2) 比較的低温で作動するため、起動時間が短い
- (3) 作動温度が低いため、電池を構成することが可能な材料の種類が多い
- (4) 小型軽量化が可能であり、また高出力密度である
- (5) 電極が非常に薄いため貴金属の使用量が少なく、コスト的に有利となる

短所としては以下のものが挙げられる。

- (1) 燃料中の一酸化炭素含有率が 10 ppm 以上となると電池性能に影響がある
- (2) プロトンの移動に水分が必要であり、電池内の水分管理が難しい
- (3) 別個、燃料改質の装置が必要、もしくは燃料に用いられるのは水素のみ

また、PEFCの技術をベースとし、メタノールを改質せずに直接燃料とする、ダイレクトメタノール型燃料電池(DMFC)の研究が活発化している。DMFCは水素容器や改質器が不用であるため、コンパクトで起動が早く、負荷変動応答性も優れていて、自動車や携帯電源として理想的とも言える形態である。構造はPEFCとほぼ同様で、アノードでメタノールが水と反応してプロトン(H⁺)、電子、二酸化炭素を生成し、生成したプロトンが固体高分子電解質膜中を移動してカソードで酸素、電子と結合して水になる。このとき外部の回路に電流が取り出される。DMFCの欠点としては、アノードでの反応が遅いこと、触媒の被毒が起きること、メタノールが電解質膜を透過して漏れること、などの問題点があり、現在性能向上、コスト低減を目指した材料開発が進められている。

5.2 リン酸型燃料電池(PAFC)

リン酸型燃料電池 (Phosphoric Acid Fuel Cell: PAFC)は、リン酸水溶液を電解質とする燃料電池である。作動温度は 170 ~ 200 である。また燃料としては水素が主体で、酸化剤としては酸素を用いる。PAFCの反応式を式(5-3)、式(5-4)に、原理を Fig. 4 にしめす。



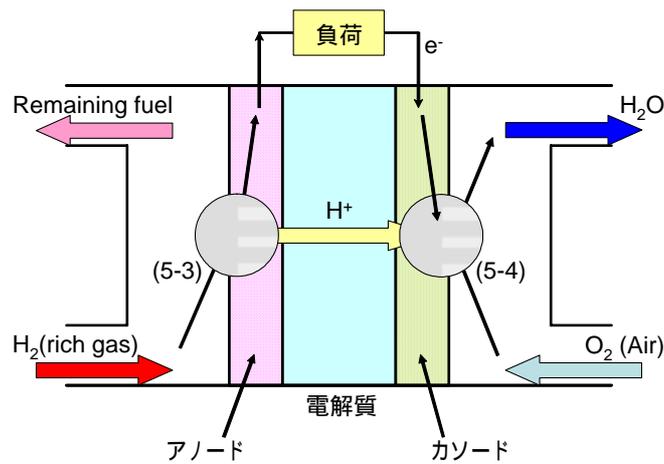


Fig. 4 PAFC の原理

PAFC の電極には白金をカーボンに担持させたものが用いられる。発電効率は 45% を目標とし、排熱を利用したコジェネレーションシステムでは全エネルギー変換効率 70% 以上を目標として開発が進められている。PAFC はすでに実用試験段階に入っているが、製造コストだけでなくメンテナンスも含めた経済性が今後の課題として残されている。

PAFC の長所として以下のものが挙げられる。

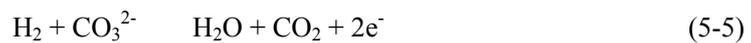
- (1) 作動温度が低いため、電池を構成する材料が多い
- (2) 比較的低温で作動するため、起動時間が短い
- (3) 廃熱も利用した発電が可能である

短所としては以下のものが挙げられる。

- (1) 電極に白金を用いているためコストがかかる
- (2) 電解質にリン酸水溶液を用いているため電極の腐食、流出の危険性がある

5.3 熔融炭酸塩型燃料電池(MCFC)

熔融炭酸塩型燃料電池 (Molten Carbonate Fuel Cell: MCFC) は熔融状態にある炭酸塩を電解質として用い、その中の炭酸イオンの移動を利用して電池反応を行う燃料電池である。MCFC の反応式を式(5-5)、式(5-6)に、原理を Fig. 5 にしめす。



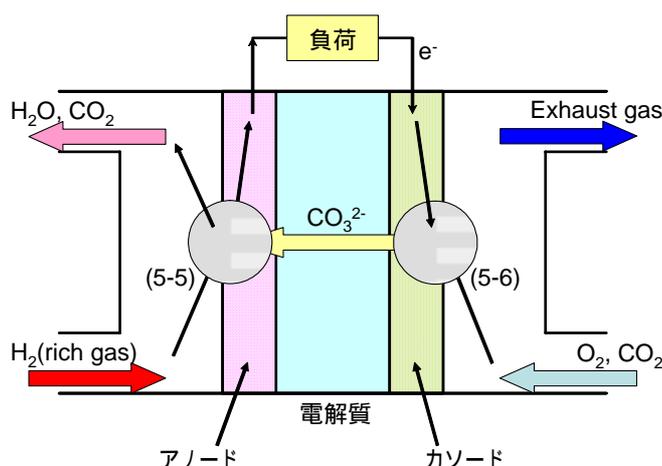


Fig. 5 MCFC の原理

電池が作動するためには炭酸塩を熔融させなければならないため炭酸塩の融点以上の温度が必要となり、そのため運転温度は 600～700 となる。しかしながら、MCFC はエネルギー変換率が高く、石炭ガス、天然ガスばかりでなく、廃棄物ガスなども利用できるという多様性がある。また、低温型燃料電池に必要とされる高価な白金触媒が不要なため、経済的な発電装置であると言える。発電効率は 45%以上であり、排熱を利用したコージェネレーションシステムとしての全エネルギーの変換効率は 80%以上を目標としている。

MCFC の長所として以下のものが挙げられる。

- (1) 白金などの高価な電極触媒がなくても活発に反応が起こる
- (2) 使用可能な燃料の幅が広い(石炭、天然ガスが使える)
- (3) 燃料改質装置がコンパクトで安価である
- (4) 天然ガス、ナフサ、メタノールなどを用いると内部改質が可能になる
- (5) 発電効率が低い
- (6) 高温の排熱を利用できる
- (7) 二酸化炭素の濃縮が可能である

短所としては以下のものが挙げられる。

- (1) 高温のため電解質が損失する
- (2) カソード側電極の腐食
- (3) 熔融塩の揮散

5.4 固体酸化物型燃料電池(SOFC)

固体酸化物型燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cell: SOFC)は現在開発されている燃料電池のうち、最も高効率で、最も作動温度が高温であるという特徴を持つ。また燃料として MCFC 同様、石炭ガス化ガスの使用も可能なことから、大型火力代替、中規模電源、オンサイト型コージェネレーションシステムとしての利用が期待されている。SOFC の反応式を式(5-7)、

式(5-8)に、原理を Fig. 6 にしめす。

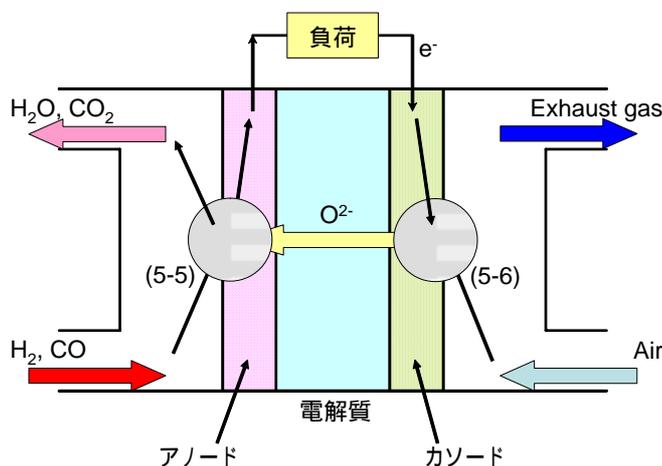


Fig. 6 SOFC の原理

SOFC は電解質としてイットリア安定化ジルコニアなどの酸化物イオン導電性固体電解質を用いる。SOFC はこの電解質の両面に多孔性電極を取り付け、これを隔壁として一方に水素などの還元剤、他方に空気などの酸化剤を供給し、約 1000 もの高温で作動する。現在の発電効率は 50%以上で、排熱を利用したコージェネレーションシステムとしての全エネルギー変換効率 80%以上を目標としている。

SOFC の長所として以下のものが挙げられる。

- (1) 水素だけでなく、一酸化炭素も燃料として使用できる
- (2) 約 1000 と高温で作動するので電極での反応が速く、白金などの高価な触媒を必要とせず、メタンなどを SOFC 内部で改質することができる
- (3) 高温の排熱を利用できる
- (4) 電解質が固体であるため、こぼれたり蒸発したりするといった心配がない

短所としては以下のものが挙げられる。

- (1) 主な材料がセラミックスであるため、破損しやすい
- (2) 高温で作動するため、材料の選択の幅が狭い。また、起動・停止に長時間を要する

5.5 その他の燃料電池

上に取り上げた 4 つの燃料電池以外にも燃料電池にはいろいろな種類があるがその一つにはアルカリ型燃料電池がある。

アルカリ型燃料電池は、アポロ宇宙船の電源として初めて実用化された燃料電池で、宇宙用電源として最も長い使用実績を持つ燃料電池である。アルカリ電解液を用いることで、常温でも高性能が得られるという特徴がある。しかし、この電解液と炭酸ガスが反応するため燃料ガスや酸化剤ガス（空気）に炭酸ガスが含まれるとそれらのガスは使うことが出来ないことから、限られた用途で優れた性能を発揮する燃料電池となる。

6. 各国の開発状況

以下に各国の燃料電池の開発現状を特許の出願数からみてみよう。Fig. 7 に特許出願件数の日米欧対応比較をしるした。

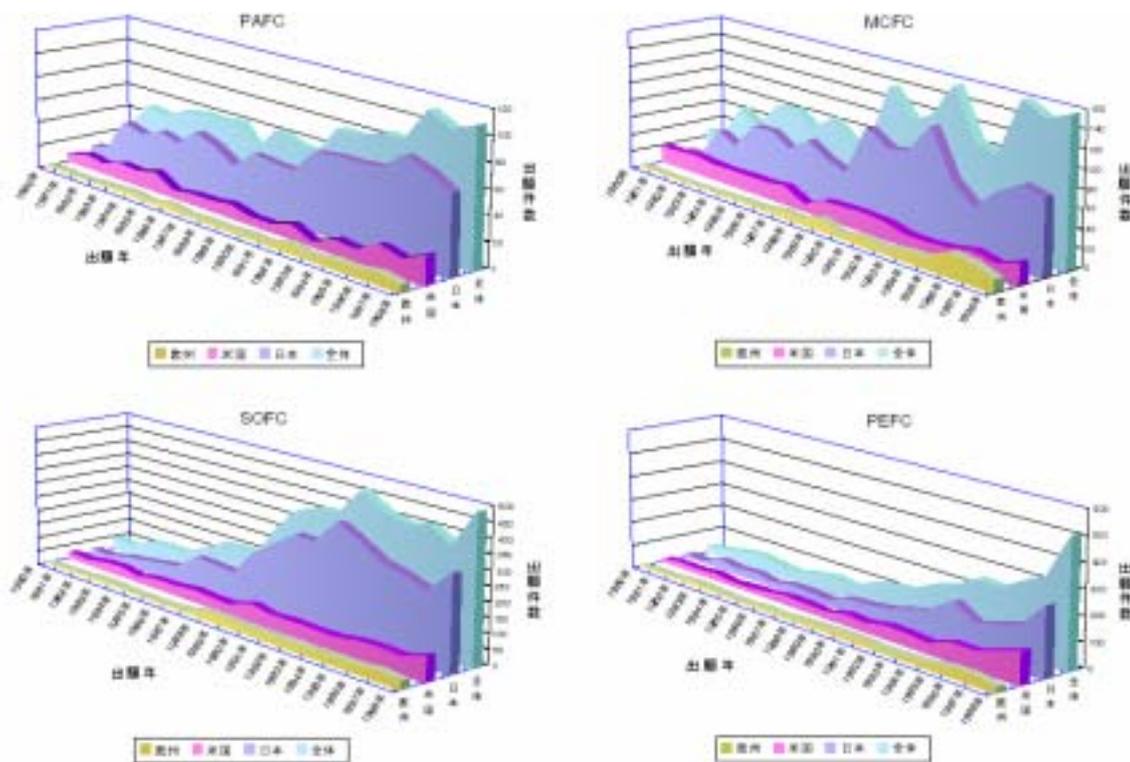


Fig. 7 各国の特許出願件数の比較

出典：2000年度特許出願技術動向調査分析報告書「燃料電池」

この Fig. 7 から分かるように日本の出願件数は米欧のそれを大きく上回っており、日本の燃料電池の技術は全世界の燃料電池技術に大きな影響をあたえている。しかしながら、技術面としてはやはりそれぞれの電池において米欧に比べてかなり遅れている点も多い。PEFC においては、より性能の良い固体高分子膜の開発の点で、SOFC においては、より高出力な発電システムの開発などの点である。

次に各燃料電池について日本におけるリーディングカンパニーを Table 2 にしるした。

Table 2 各燃料電池別特許公開数 (1993～2002/6/16)

順位	会社名	件数	PEFC	PAFC	MCFC	SOFC
1	東芝	679	42	35	62	0
2	富士電機	677	27	78	0	0
3	三洋電機	364	67	3	25	0
4	IHI	327	5	0	48	0
5	三菱重工業	323	24	0	0	2
6	トヨタ自動車	276	7	0	0	2
7	本田技研工業	263	12	8	0	0
8	東京瓦斯	250	27	7	4	0
9	大阪瓦斯	220	4	11	4	0
10	松下電器産業	200	37	0	5	0
	合計	3579	252	142	148	4

出典： 竹本 隆 氏 HP

この Table からみていずれの形式においても日本の出願件数上位は大手企業の電機・重工・自動車企業が独占していることがわかる。参考までに、PEFC は携帯電話、自動車の出力機関などに重要視、PAFC はすでに分散型電源として商用化、MCFC、SOFC は分散型、大型電力供給をもくろみとした各企業が名乗りあけている。

また、将来的な展望としては、実用化するために商用化段階においては電池コストの低減化、システムコストの低減化が最重要課題であり、さらに、発電システム全体を軽量化、小型化かつ、高出力化していくことが必須の条件である。そのためには、低価格新素材の開発、高密度水素貯蔵技術の開発、より詳細な電池膜内における各成分の移動現象の解析、運転制御方法の導出などがこれらの課題を解決するための鍵となるであろう。

7. 昨年度の研究

昨年度はこれらの燃料電池のうち現在最も注目を浴びている SOFC を利用した発電システムを対象として研究を行った。

SOFC 発電システムとは、燃料電池に SOFC を用いた発電システムである。前節で示したように、各種燃料電池のうち、SOFC は作動温度が他の電池に比べて高いために、メタン等の原料から触媒等を用いて燃料電池の燃料となる水素を生成するという燃料の改質が容易であり、かつ発電効率が高いという長所を有している。さらに SOFC は、マイクロガスタービンと組み合わせることで小型分散型電源として利用できる他、電池の高温排熱を利用価値の高い蒸気として回収できるため、コジェネレーションシステムの主機としての期待も高い。

SOFC は他の燃料電池に比べて上記の優れた長所があるのに対し、以下に示す短所を持ち合わせている。SOFC は作動温度が高いために、スタック・セル部に金属材料の代わりにセラミック材料を用いている。そのため、急激な温度変化ならびに電池膜内に局所的な温度分布が生じるような運転を行うと電池の破損を招く恐れがある。SOFC 発電システムを小

型・中型分散電源システムに用いる場合、頻繁な装置の起動、停止動作およびロード変更を前提とした利用が考えられる。したがってその実用化のためには上記のような電池の特徴および各種制約を考慮した動的操作法の導出が必要不可欠となる。

そこで SOFC 発電システムを対象として、装置構造に起因する運転上の制約を満たしながら起動時間を最短とする動的操作プロファイルの導出を行った。