

高分子電解質型燃料電池

河原和生，長野進

Polymer Electrolyte Fuel Cell

Kazuo Kawahara, Susumu Nagano

1. はじめに

現代生活は莫大なエネルギー消費の下に成り立っている。この主要なエネルギー源は依然、石油を中心とする化石燃料である。現状はこれらを燃焼させて必要なエネルギーを得ているが、化石燃料の埋蔵量には限りがあり、化石燃料を燃やした時に生じるエミッション（HC, CO, NO_x）は大きな環境問題となっている。更にCO₂による温室効果の疑念もある。このような状況から高効率でクリーンなエネルギー源の開発が求められており、それに対する一つの候補が燃料電池である¹⁻¹⁰⁾。

本稿では、まず燃料電池の基本的事項を概説した後、車載動力源として期待される電解質に高分子のカチオン交換膜を用いる燃料電池について述べる。このタイプの燃料電池の呼び方としては「高分子電解質型燃料電池」（PEFC：Polymer Electrolyte Fuel Cell）、「プロトン交換膜型燃料電池」（PEMFC：Proton Exchange Membrane Fuel Cell）、「固体高分子型燃料電池」（SPFC：Solid Polymer Fuel Cell）、「固体高分子電解質型燃料電池」（SPEFC：Solid Polymer Electrolyte Fuel Cell）などがある。最近PEFCに統一される方向にあるので、ここでは「高分子電解質型燃料電池」と呼ぶことにする。

2. 燃料電池とは

2.1 原理

「電池」という言葉が入っているが、通常の電池と異なり、燃料電池は発電機的一种である。通常は燃料を燃やし、その熱で動力を得て発電を行う

ためカルノーサイクルの制約を受ける。これに対して燃料電池は、Fig. 1に示すように燃料と酸化剤をそれぞれ電解質で隔てられた電極に供給し、一方で燃料の酸化を、他方で酸化剤の還元を行い、直接発電するものである。図のように燃料に水素、酸化剤に酸素を用いた系について考えると、負極では下記の反応で水素イオンと電子を生じる。



水素イオンは電解質を、電子は外部回路をそれぞれ通って正極に供給され、酸素と下記の反応を起こす。



全体としては水素が燃焼して水が生成する反応であるが、上記のように電極反応を介して行えば外部に電気を取り出せる、すなわち発電できるのである。これはちょうど水の電気分解の逆反応である。

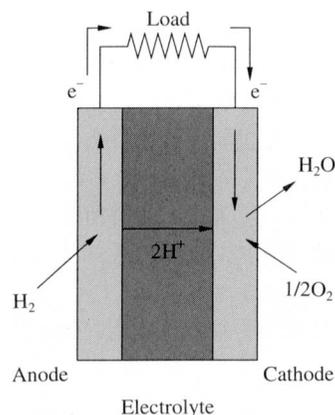


Fig. 1 Fuel cell principle.

キーワード

燃料電池，高分子電解質，水素貯蔵，メタノール，水素，空気，改質，一酸化炭素，車載動力源，電極

2.2 理論発電効率と理論発電電圧

燃料の持っている熱エネルギー (ΔH°) の内、理論的に発電に利用できるのは自由エネルギー変化量 (ΔG°) であり、理論効率 η_{ideal} (%) は以下の式で与えられる²⁾。

$$\eta_{ideal} = 100\Delta G^\circ / \Delta H^\circ \quad (3)$$

また、理論発電電圧 (V_{ideal}) も以下の式に示すように ΔG° で決まる。

$$V_{ideal} = \Delta G^\circ / zF \quad (4)$$

z : 反応に関与した電子数

F : ファラデー定数

室温 (25) の水素、酸素から液体水が生じる系について考えると理論電圧は1.23V、理論効率は83%となる。

2.3 実際の燃料電池効率

実際の燃料電池では取り出せる電気エネルギーは ΔG° に電圧効率 (η_v : 実電圧 / 理論電圧) および電流効率 (η_i : 実電流 / 反応物の消費量から計算される電流値) をかけた値となるので燃料電池効率 (η) は以下のように表し得る²⁾。

$$\eta = 100\eta_v\eta_i\Delta G^\circ / \Delta H^\circ \quad (5)$$

電圧効率を落とす要素としては、a)電極の比活性及び面積、b)電極、電解質等の抵抗、c)反応物質の供給性、がある。

電流効率を下げる要素としては、d)燃料利用率、e)副反応や中間体生成反応、f)電解質を通しての反応ガス直接反応(ケミカルショート)、がある。本稿で問題とする高分子電解質型燃料電池ではe)、f)の項の寄与は比較的小さいため、もっぱらd)の項の寄与を考えれば良い。燃料利用率を高くするため、電池に供給する燃料を使い切ろうとすると上述のc)に反することになるため適当な値に抑えざるを得ない。通常、燃料利用率は70~80%程度の値に設定され、余剰の燃料は後述する改質器の熱源等に利用される。

一般に、発電電圧は0.7V程度、発電効率は40%弱を見込んでいる。

3. 高分子電解質型燃料電池の特徴

高分子電解質型燃料電池の電池本体構成の模式図をFig. 2に示す。後述する高分子電解質膜の両側に電極を接合した電極/電解質膜接合体をセパ

レータで挟んだもので単セル(最低の電池構成でFig. 1に相当する部分)が構成される。この単セルは上述のように高々1V弱の電圧しか発生しないので、いくつか積層して希望の電圧が得られるような電池を構成する。セパレータの役目は各電極への反応ガスの供給と隣り合う単セル同士間の反応ガスの隔離、そして電極からの集電である。

Fig. 3にLos Alamosが報告している高分子電解質型燃料電池の電極特性を示す¹¹⁾。常圧の水素/空気でも1A/cm²を越える電流が取り出せることが

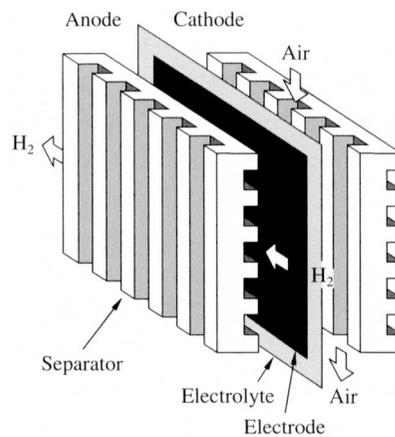


Fig. 2 Schematic image of fuel cell.

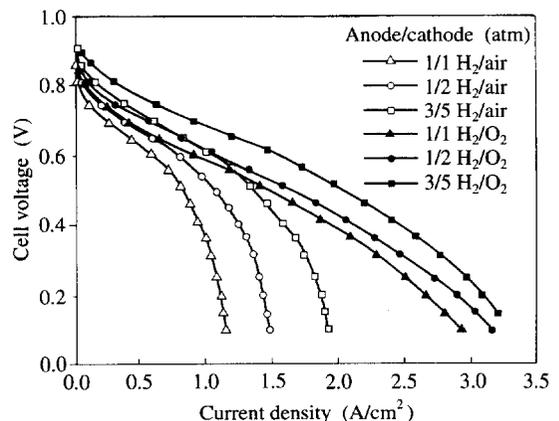


Fig. 3 Polarization curves illustrating the effects of pressure and gas composition on a 0.17mg Pt/cm²/electrode catalyzed membrane "C" fuel cell assembly.¹¹⁾

ら高出力型の燃料電池と言える。

この燃料電池は常温から良好な導電性のある固体の高分子膜を電解質に用いているため

- ・ 常温から起動可能である。
- ・ 小型，高出力が期待できる。
- ・ 構造が簡単で，電解質の逸散，希釈の心配がなくメンテナンスが容易である。
- ・ 両極間に差圧がついても問題がないため，高圧化による性能向上が可能である。

等の利点を有する。

しかし，高分子電解質膜は150 以上にすると側鎖のスルホン酸基が壊れるため電池温度はせいぜい150 程度が限度であり，また，良好な導電性を示すためには高分子電解質膜が十分含水していなければならないことから

- ・ 燃料は水素もしくは改質水素（炭化水素を改質して水素リッチのガスにしたもの）に限定される。
- ・ 電極触媒は白金を中心とする貴金属触媒が必要で，CO被毒の問題がある。
- ・ 電解質膜の含水率を保ちつつ，余剰水を有効に排出することが必要である（水管理）。
- ・ 電池温度が低いため電池冷却が難しく，排熱の利用価値が少ない（熱管理）。

等の課題がある¹²⁻¹⁷⁾。

以上のようなことから，高分子電解質型燃料電池は，小型移動用電源としての期待が高く，電気自動車，潜水艦，ポータブル電源等の用途が考えられている¹⁸⁻²³⁾。

4．車載動力源への応用

高分子電解質型燃料電池を車載動力源として開発する計画はGM/DOEの乗用車開発（米国）²²⁾，Ballard社のバス開発（カナダ）²⁴⁾およびNEDOの小型電池開発（日本）²⁵⁾の他Energy Partner（米国），Benz（ドイツ），マツダ（日本）などでも進行中である^{26, 27)}。

燃料電池搭載電気自動車の構成をFig. 4に示す。燃料電池は水素源から水素の供給を受け発電し，その電気をコントローラを通じてモータに供給して車輪を駆動させる。パワーバッファの役目は加速時など一時的な高負荷所要時にモータへ電力を

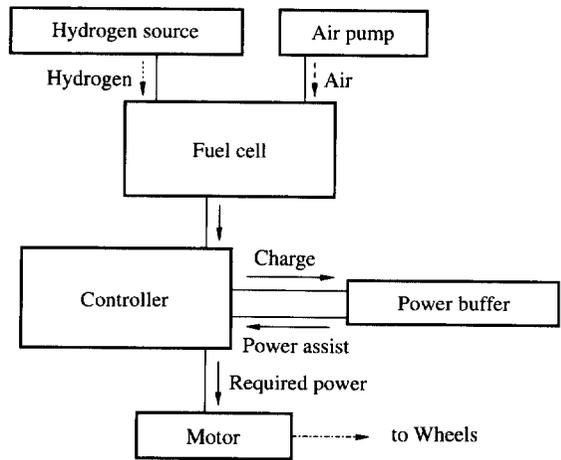


Fig. 4 Fuel cell electric vehicle power plant.

供給することである。燃料電池が低出力から高出力までの高応答性を持ち，始動直後からフルパワーで運転可能であればパワーバッファは必ずしも必要としない。しかし，水素源との関わりで高速応答は困難であること，常温始動可能といっても即フルパワーは出せないこと等からパワーバッファを入れたハイブリッド形式にするのが普通である。なお，パワーバッファとしては二次電池が主に考えられているがキャパシタ等も候補である。パワーバッファの充電は定常走行時に燃料電池の余剰電力で行う。

燃料電池が車載動力源として成り立つためには燃料電池自体の高性能化も必要であるが，システム全体を通じた小型，軽量，高出力化が求められる。水素/酸素系とすれば燃料電池特性は向上するが（Fig. 3参照），水素源以外に酸素源も持つことは重量，体積の点から非現実的である。そこで，車載動力源としては正極には空気を用いる水素/空気系となる。

5．高分子電解質

5.1 パーフルオロスルホン酸ポリマ

高分子電解質型燃料電池の高分子電解質には当初，炭化水素系のカチオン交換膜（スルホン酸型）が用いられたが，酸化雰囲気下での耐久性が不十分で，DuPont社のNafionが登場して以来フッ素系のカチオン交換膜が用いられるようになった。

NafionはFig. 5に示すようにテフロン骨格にスルホン酸基を末端につけた側鎖がぶら下がった構造のパーフルオロスルホン酸ポリマである^{2,8)}。このパーフルオロスルホン酸ポリマ膜は架橋されておらずテフロン骨格部分がvan der Waals力で結合した結晶を形成し膜の形状を保つ。一方、スルホン酸基はいくつか凝集してFig. 6に示すような逆ミセル構造を取り、この中に水を取り込む。スルホン酸基の水素イオンは解離して電荷担体となり、この逆ミセル部分を通して導電性を示す^{2,9)}。言わば、アニオンが高分子に固定された強酸である。30%硫酸水溶液(導電率がほぼ最高値を示す組成)と比べると電荷担体である水素イオンの濃度(100%解離しているとして)は約1/4程度で、比導電率は約1/8程度とやや劣るが、固体膜なので薄くでき、電解質に用いたときの実質的抵抗は硫酸電解液系より小さくなる。

また、パーフルオロスルホン酸ポリマは上述のようにアニオンが固定されているので正極での酸素還元反応を阻害するアニオン吸着がないこ

と、およびガスの溶解度が高いため電極近傍の酸素濃度が高められることから液体電解質を用いる場合に比べ正極特性が良好となる。

以上のようなことからパーフルオロスルホン酸ポリマを電解質とする高分子電解質型燃料電池は高出力を示す。現在、Nafion以外に旭硝子(日本)のFlemion、旭化成(日本)のAciplex、Dow Chemical社(米国)の実験膜およびクロリンエンジニアーズ(日本)のC膜が文献で報告されている³⁰⁻³⁴⁾。これらはNafionと基本的に同様の構造のパーフルオロスルホン酸ポリマである。なお、C膜については完全なパーフルオロスルホン酸ポリマでなく一部炭化水素が残っているとの説もあるが定かではない。

5.2 電解質膜の特性

高分子電解質膜の役目は水素イオンを良く通し、反応ガス(水素および酸素)を通さないということである。

導電率を改善するためには電荷担体の水素イオンを供出するスルホン酸基の比率を増やせば良い。従来、高分子電解質型燃料電池に用いられてきたNafion117はEW(Equivalent Weight:スルホン酸基1モル当たりの乾燥膜重量を表し、小さい程スルホン酸基の比率が大。)が1100で膜厚が約175 μm である。DOW社は導電率を上げるためEWが800の膜を開発し、カナダのBallard社が、これを用い高性能の燃料電池特性を得た^{3,5)}。このため、よりEWの小さい膜が望まれた。しかし、EWを小さくするとテフロン骨格部分の比率が下がり固体膜を維持することが困難となる。DOW社は側鎖の短い高分子を作り低EW化に成功したとされているが、EW低減は、ほぼ限界のようである。なお、現在、他のメーカーでもほぼ同様の膜が供給可能である。

基本的な導電率の向上という観点ではEW値も重要であるが、実際の電池環境下では含水率の影響が大き³⁶⁻⁴⁰⁾。Fig. 7に導電率の含水率依存性を示す³⁶⁾。含水率が下がると電解質の導電率が低下するため、通常、ガスを加湿して供給し膜の乾燥を防止する方法が取られる。しかし、電池運転時の電解質膜の含水率は正極側で高く、負極側で低くなるような分布を持つ。これは、負極の水が

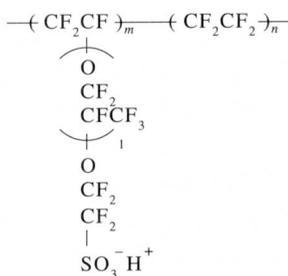


Fig. 5 Nafion.

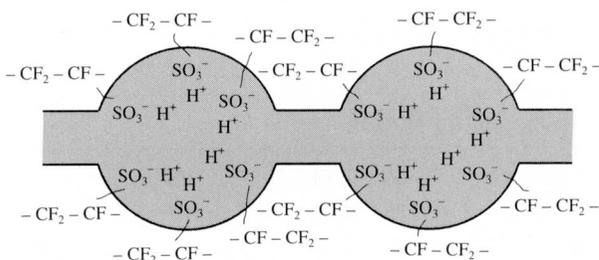


Fig. 6 Inverse micellar structure of perfluorosulfonic acid ionomer.

水素イオンに伴われて正極に移動する（電気浸透）ためである。この含水率分布を是正する役目を担うのが水の逆拡散である。電解質膜を改良して水の逆拡散特性を向上させるのも一つの手だが、電解質膜厚を薄くするのも有効な方法で、現在50 μm 位の薄い膜を用いて高性能を得ている³⁷⁾。

一方、反応ガスの遮断性という観点では導電率と反対の関係にある。上述のようにEWが小さいほど、また同じEWでも含水率が高いほど導電率は高くなるが、このとき水素および酸素の透過係数も増大するため反応ガスの遮断性は低下する。EWが880の膜で完全湿潤状態の場合、水素透過係数は $3 \times 10^{-11} \text{ mol/cm} \cdot \text{s} \cdot \text{atm}$ 程度と報告されている。この値から透過水素に基づくケミカルショート量を電流値に換算すると（差圧を1atmとして）、膜厚50 μm では1.16mA/cm²と計算される。膜厚を薄くするとケミカルショート量も増えるし、電極との接合時に電解質膜を破損する危険がある。このため電解質膜の薄膜化には限度がある。

5.3 高分子電解質膜の課題

炭化水素のカチオン交換膜に始まりパーフルオロスルホン酸ポリマであるNafion117にたどり着き、高性能化のためそのパーフルオロスルホン酸ポリマの低EW化および薄膜化が図られた今、十分な含水率状態で運転された電池の純抵抗は0.1 Ωcm^2 以下（大半が電解質の抵抗）とかなり小さい¹⁶⁾。残された問題は含水率をいかに高い状態で保つかということである。このためには電池

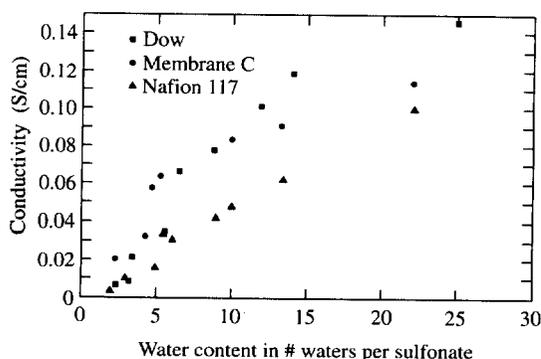


Fig. 7 Conductivity of various membranes of 30°C as a function of state of membrane hydration.³⁶⁾

運転条件のコントロールの他に、電解質膜に中空繊維を埋め込み直接加湿する方法、電解質膜内に白金を分散させてクロスフローしてくるガスを結合させて膜内で水を生成させる方法、膜内に補水剤を入れる方法等の提案がある^{41, 42)}。

一方、含水率の問題や高温耐久性の改良を狙った電解質膜の開発も検討されているが⁴³⁻⁴⁵⁾、スルホン酸基がついたカチオン交換膜では水がなければ水素イオンの解離は期待できないし、水素イオン移動に付随して水が動くことは避け難い。良好な導電率を維持しながら特性を改良することはなかなか困難であろう。

なお、現状の電解質膜に用いているパーフルオロスルホン酸ポリマは高価（10～30円/cm²）でもっと廉価な膜が欲しいという要望もある。しかし、パーフルオロスルホン酸ポリマは現状では食塩電解以外に実用用途がないため生産量が少ないことが高価の大きな原因で、燃料電池市場が形成され大量に生産されれば廉価になる期待はある。

6. 高分子電解質型燃料電池電極

高分子電解質型燃料電池の電極/電解質膜接合体の模式図をFig. 8に示す。通常、電極部分は電極反応を行う触媒層とこの触媒層への反応ガスの

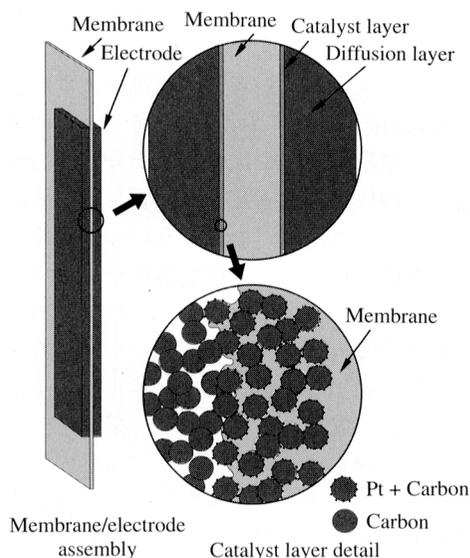


Fig. 8 Membrane / electrode assembly.

供給と集電の役目をするガス拡散層で構成される。正極、負極で特に構造に差はないが、改質ガスを用いた時の負極のCO被毒の場合を除き、性能を支配するのは正極側で特に反応ガスに空気を用いた時にその影響が大きい。

6.1 触媒層

触媒層は触媒担持炭素と電解質が適度に混ざり合ったマトリクスになっており、炭素上の触媒と電解質の界面が電極反応が行われる場である。また、炭素のつながりが電子の通り道（電子伝導チャンネル）であり、電解質のつながりが水素イオンの通り道（電解質チャンネル）である。なお、担持する触媒は正極、負極とも白金が多いが、正極の活性向上や負極の耐CO性向上（改質水素利用時）のためにPt系合金触媒を用いる場合もある^{4,6)}。

さて、高性能な電極を得るためには電極/電解質界面が広く、電極反応に関係する物質（反応ガス、水素イオン、電子）の流通が良いことが望ましい。以前は、触媒担持炭素をPTFE（ポリテトラフルオロエチレン）で固めた多孔電極に電解質膜をホットプレスすることで電極/電解質界面を形成していた。しかし、この方法では多孔電極に十分電解質膜を埋め込むことが困難で電極/電解質界面がほとんど二次元的にしか形成できなかった。そこで、多孔電極に電解質の溶液（電解質膜と同じパーフルオロスルホン酸ポリマをアルコールに溶解したもの）を含浸させてから電解質膜にホットプレスする方式が考案され電極/電解質界面の三次元的拡大が計られた²⁾。しかし、この方法でも電極/電解質界面の拡大は不十分で、しかも触媒層内の触媒担持炭素量と電解質量の制御ができないという欠点があった。こういった経緯から現在では触媒担持炭素と電解質溶液を適量ずつあらかじめ混ぜてペースト状にしたものを固めて触媒層を形成する方式が主流となり、十分な電極/電解質界面と適当な電解質チャンネルと電子伝導チャンネルの形成が計られるようになった^{4,6-51)}。

ここで、問題は電極/電解質界面への反応ガスの供給路（ガスチャンネル）である。反応の場である電極は電解質に覆われているため最終的に反応ガスは電解質中を透過するのであるが、触媒層内の空隙を完全に電解質で埋めてしまうとガスは

ずっと電解質中を拡散しなければならず厚い触媒層の奥までは反応ガスが届かない状況が生じる。そこで、触媒層中にも適当な空隙を設けてガスの流通を上げようとの考えがある。しかし、単に空隙を空けただけでは生成水等で空隙が埋まってしまい意味をなさない恐れがある。このため水に埋もれない空隙によるガスチャンネル形成法が重要である。Los Alamosの電極では特に触媒層に空隙を設けようとはしていないが空隙が全て電解質で埋まったと考えるよりもガスの透過は良好で、これは触媒担持炭素が電解質溶液で完全に濡れず炭素の粒界部分などがガスの通り道になるためと推測している。このようなガスチャンネルが形成されていると思われる電極においても最適触媒層厚さは4~5 μm 程度とされており、有効な電極厚さは結構薄いものである¹⁶⁾。

なお、触媒量については初期は4~10 mg/cm^2 程度と多かったが、有効な触媒層厚さが上述のように薄いことから有効な部分にのみ担持すれば良いことが分かり現在では0.1 mg/cm^2 程度でも同様の性能が出せるようになって来ている。このため、白金触媒を使うためにコストが高くなるという問題は軽減されてきている^{31,48,51)}。

6.2 ガス拡散層

ガス拡散層には撥水化したカーボンペーパーやカーボンクロスが用いられることが多い。ガス拡散層の役割は上述のように触媒層への反応ガスの供給と集電である。そのため通気性と導電性の良さが求められる。特に正極に空気を用いる場合には、その拡散層の厚さは酸素が拡散しなければならず性能を落とす要因になっている。このため、その通気性がことさら重要となるが、あまり粗い多孔体では触媒層とのコンタクトが不良で集電に問題が生じる。

また、正極の拡散層においては排水性という問題が付加される。正極では触媒層で水が生成するほか電気浸透で負極から水がくるため水過剰になりやすい。この過剰の水がガス拡散層に蓄積されると反応ガスの透過を阻害する、いわゆるフラッディング（flooding）という現象が起こる。フラッディングが生じると反応ガスが触媒層に供給されなくなるので電池電圧は急激に低下する。これを

避けるためにはガス拡散層から適度に水を排出することが必要である。一般に正極の空気流量をかなり過剰に流さないとは良好な性能がでないのは拡散層からの水除去（水蒸気として除去）が必要なためである。しかし、過剰に水を取りすぎると電解質膜の含水率分布を増長させることになるため、適度な制御（水管理）が必要である¹⁶⁾。

7. 水素源

7.1 水素源の比較

燃料電池を車載する場合、水素の貯蔵形態が問題となる。一般的な貯蔵形態には、高圧ガス、極低温の液体水素と金属水素化物（メタルハイドライド、MHと略す）がある⁵²⁻⁵⁶⁾。また、一部では活性炭を利用し低温高圧で貯蔵する方法も検討されている⁵⁷⁾。

Table 1に、種々の方法による水素貯蔵能力の試算・比較した結果^{54, 57)}を示す。この表では航続距離400km達成に必要な水素貯蔵量を計算した。高圧ガスはタンクを軽量なものに替えても貯蔵密度が著しく低い。液体水素は重量的に貯蔵密度が高く、容積的にも比較的よいが、極低温用の貯蔵容器、さらには液化設備を必要とし、充填・貯蔵

時の損失が大きく、長時間の貯蔵ができない欠点がある。MHは体積あたりの貯蔵量は液体水素と同等だが重量あたりの貯蔵密度が低すぎる。低温高圧下で活性炭への水素吸着を利用する方法は、重量的にも容積的にも中間的である。水素吸着剤にカーボン系新素材を用い、貯蔵量をメタノール改質並にするアイディアがあるが、やはり、液体窒素レベルの冷却と50気圧程度の高圧は、一般には広まりにくいと考えられる。

一方、高分子電解質型燃料電池は、電極触媒部に対するCO被毒が懸念されるものの純粋な水素を燃料にする必要がないため、改質水素も使用可能である。Table 1に示すようにメタノール改質は水素貯蔵能力が非常に優れている。始動・停止とシステム設計が複雑なことが難点だが⁶⁰⁻⁶³⁾、常温で液体のため取り扱いやすいことから車載用水素源としてはもっとも有望であろう^{58, 59)}。

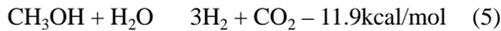
7.2 メタノール改質

メタノールを利用する場合、メタノール水蒸気改質によって水素を得る。このため、Table 1中では燃料の中には水も含めた。水については発電反応の生成水を回収して利用すれば、さらに、水素貯蔵密度は向上する。メタノール水蒸気改質反応

Table 1 Comparison of hydrogen storage systems for PEFC.
(Requirements for 400km driving)

Hydrogen storage system	Hydrogen density kg-H ₂ /l	Working temp. °C	Fuel properties (Equal to gasoline 15km/l)			System total weight kg	Hydrogen weight ratio (H ₂ /system)		Safety & oper.	Start & stop	System design	Overall evaluation
			Weight kg	Hydrogen wt%	Volume l		Gravimetric wt%	Volumetric kg-H ₂ /m ³				
Methanol reforming CH ₃ OH + H ₂ O 3H ₂ + CO ₂	0.103 contains H ₂ O	200 ~ 300	59.7 contains H ₂ O	12.1	70	110	6.6	63				
Pressure vessel (Steel) 15MPa	0.0135	-	7.2	100	535	622	× 1.16	× 9				×
Pressure vessel (Kevlar) 20MPa	0.018	-	7.2	100	401	233	3.1	× 11				
Metal hydride (Low temp. type); LaNi ₅ H ₆	6.69	20 ~ 80	527	1.37	80	880	× 0.82	28				
Metal hydride (High temp. type); Mg ₂ NiH ₄	2.56	250 ~ 300	201	3.59	79	390	× ~ 1.85	36				
Activated carbon, FRP vessel; 6MPa, 87K	0.0291	-186 ~	80.2	9.0	248	160	4.2	× ~ 20				
Liquid hydrogen 20K	0.0715	-253 ~	7.2	100	101	80	9.0	36	×			×

は総括的には、



と表され、吸熱反応である。この反応温度はCu-Zn系の触媒を用いた場合、200~300°Cである^{61-63, 65, 66}。このため、触媒部の加熱を要する。始動時には、メタノールを、定常時には、燃料電池本体で利用し切れない水素（通常70~80%を発電に利用）を加熱源として燃焼させる。Fig. 9に改質器の一例⁶²を示す。この燃焼による排気エミッションは非常にクリーンで、二酸化炭素は排出されるが、炭化水素、一酸化炭素、窒素酸化物はほとんどゼロに近い⁶⁴。

7.3 改質ガス中のCO低減法

高分子電解質型燃料電池の場合、Fig. 10に示すように一酸化炭素は発電部白金触媒の一次被毒物質であり、発電特性を著しく低下させる⁶⁷。このため、通常は改質ガス中の濃度を10ppm以下にする必要があるといわれている。また、未反応のメタノールも発電特性を低下させるため、高い改質率を保つ必要がある。Fig. 11に一酸化炭素の平衡濃度の計算値と実験データを示す⁶²。反応温度が低いほどCO濃度が低下する。水蒸気/メタノールのモル比（Steam/Carbon；S/Cと略す）が小さいほどCO濃度は増すが、水蒸気を発生させる熱量が小さく熱効率で有利である。しかし、反応温度の低下およびS/Cの減少は、改質率の低下または改質触媒部の容積増大を招く。また、一般的に使用される条件、200°C、S/C = 1.5~2.0程度で

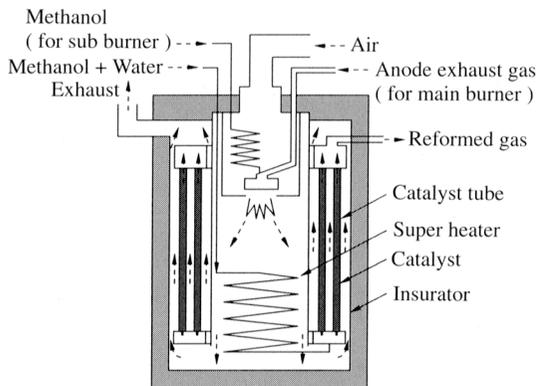


Fig. 9 Cross section of methanol reformer.⁶²⁾

は、CO濃度は数千ppm以上で、燃料電池には利用できない。そこで、Fig. 12に示すような2ステップまたは3ステップの反応でCO濃度を10ppm以下にする試みがなされている。3ステップ反応系は（改質：Cu-Zn触媒 + 水性ガスシフト反応：Cu-Zn触媒 + CO選択酸化：Pt系触媒）^{68, 69}で、2ステップ反応は（改質：Cu-Zn触媒 + CO選択酸化：Au系触媒）⁷⁰で行うものである。

一次改質反応は、吸熱反応で加熱する必要があったが、水性ガスシフト反応およびCO選択酸化反応は発熱反応で加熱の必要がない。3ステップ

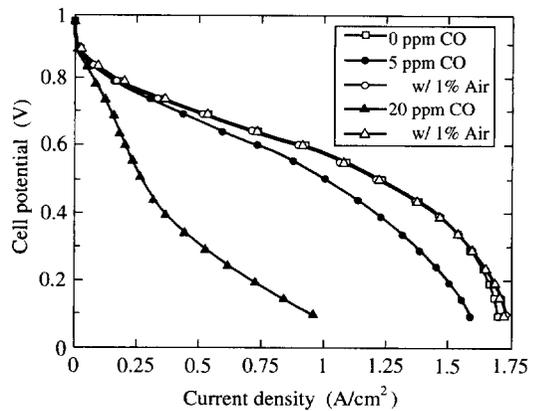


Fig. 10 H₂/air PEFC polarization curves showing the effects of CO contamination and of subsequent air or oxygen additions for a 0.14 mg Pt/cm², thin film anode with an E-TEK electrode "prefilter" added on the anode feed stream.⁶⁷⁾

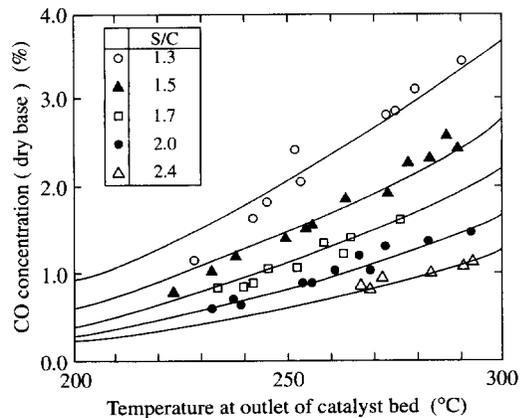


Fig. 11 Equilibrium concentration of carbon-monoxide for methanol reforming.⁶²⁾

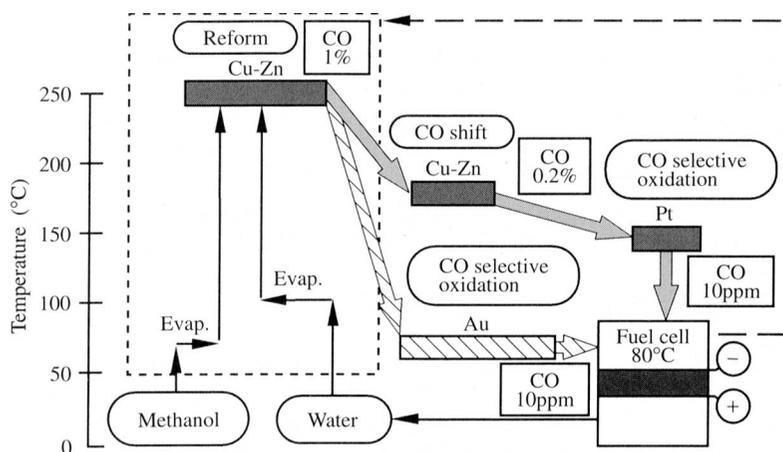


Fig. 12 Diagram of reaction temperature.

反応系については、カナダのBallard社で燃料電池スタックと組み合わせ、運転したと報告されている⁷¹⁾。また、GM/DOE計画でもこの反応系の利用が計画されているようである^{69, 71)}。CO選択酸化部では、水素も酸化されるので、この部分に導入するCO濃度はできるだけ抑えるほうがよい。2ステップの反応系は、金超微粒子系触媒の選択性が強い^{72, 73)}ため、CO選択酸化部で水素が酸化される量をかなり抑えられる可能性はあるが、まだ実施されていないようである。

いずれの反応系でもCO濃度を1ppm以下にすることは可能であろう。しかし、CO濃度と触媒体積は相反する関係にあり、CO濃度を低くしようとすれば触媒体積は大きくなる。電極触媒の耐CO被毒性向上と考え合わせながらCO濃度を選択する必要がある。

なお、Fig. 10に示すようにCO濃度数10ppmであれば、改質ガスに空気を1%程度混入し電極触媒を被毒しているCOを電解酸化除去することにより、発電特性を低下させないという方法も提案⁶⁷⁾されている。

8. 終わりに

高分子電解質型燃料電池は初めて実用化された燃料電池と言って良い。但し、それは宇宙用(ジェミニ宇宙船の電源)という極めて特殊な例で、純水素/酸素系であるため簡便で高性能が得やすく、コストも問題でなかった。

民生用、特に車載動力源として開発を行うためには水素/空気系で高性能を達成し、しかも低コストでなければならず、上述のようにまだまだ課題も多い。しかし、二次電池搭載の電気自動車の大きな問題である航続距離および充電の問題を解決するためには燃料電池搭載の電気自動車の開発が強く期待される。

参考文献

- 1) Lemons, R. : J. Power Sources, 29(1990), 251 ~ 264
- 2) 笹木和雄, 高橋正雄 : 燃料電池設計技術, (1987), 52 ~ 77, 100 ~ 113, サイエンスフォーラム
- 3) Gallagher-Daggit, G. : Electr. Veh. Dev., 19(1984), 25 ~ 28
- 4) Kumar, R., et al. : NTIS Rep., CONF-881010, (1988), 369 ~ 373
- 5) Krumpelt, M., Christianson, C. : US DOE Rep., ANL-89-28, (1989), 18p.
- 6) Ogden, J., et al. : 9th Hydrogen Energy Prog., vol. 2, (1992), 1363 ~ 1372
- 7) Kevala, R. : SAE Tech. Pap. Ser., No. 921542, (1992), 4p.
- 8) Kaufman, A. : Proc. Automot. Tech. Dev. Contract. Coord. Meet. 1992, (1993), 517 ~ 519
- 9) Dickinson, B., et al. : SAE Tech. Pap. Ser., No. 931818, (1993), 121 ~ 129
- 10) Mikoryak, D. : Proc. Automot. Tech. Dev. Contract. Coord. Meet. 1992, (1993), 521 ~ 542
- 11) Wilson, M., et al. : J. Electrochem. Soc., 139-2(1992), L28
- 12) 吉沢四郎 : 新しい電池, (1979), 153 ~ 186, 電機大出版局
- 13) 竹中啓恭 : エネルギー・資源, 13-3(1992), 50 ~ 55
- 14) Kumar, R., et al. : US DOE Rep., CNF-890815-26, (1989), 6p.
- 15) Gottesfeld, S., et al. : Proc. Automot. Tech. Dev. Contract. Coord. Meet. 1992, (1993), 511 ~ 515
- 16) Springer, T., et al. : J. Electrochem. Soc., 140-12(1993), 3513 ~ 3526
- 17) Springer, T., et al. : J. Electrochem. Soc., 138-8(1991), 2334 ~ 2341
- 18) Swan, D. : SAE Tech. Pap. Ser., No. 891724, (1989), 123 ~ 128
- 19) Teachman, M., Scott, D. : 9th Hydrogen Energy Prog., vol. 3, (1992), 1465 ~ 1474

- 20) Watkins, D., et al. : Proc. 7th Annu. Battery Conf. Appl. Adv. 1992, (1992), 325 ~ 331
- 21) Strasser, K. : J. Power Sources, 37(1992), 209 ~ 219
- 22) Creveling, H. : Proc. Automot. Tech. Dev. Contract. Coord. Meet. 1992, (1993), 485 ~ 492
- 23) Belsey, O. : Inst. Chem. Eng. Symp. Ser., 127(1992), 249 ~ 257
- 24) Howard, P., Greenhill, C. : SAE Tech. Pap. Ser., No. 931817, (1993), 113 ~ 120
- 25) Takenaka, H., et al. : Proc. Int. Fuel Cell Conf., Feb., 3-6(1992), 417 ~ 420
- 26) 渡辺正五, 山根肇 : 第3回日本機械学会環境工学総合シンポジウム講演論文集, (1993), 204 ~ 206
- 27) Adv. Battery Technol., 30-6(1994), 6
- 28) Yeager, H., Eissenberg, A. : "Perfluorinated Ionomer Membranes", ACS Symp. Series, (1982), 1 ~ 6
- 29) Yeo, S. : J. Appl. Polym. Sci., 21(1977), 875
- 30) Plowman, K., et al. : "Proton Exchange Membrane and Electrode Optimization", Prepr. the Annu. Automot. Technol. Dev. Contract. Coord. Meet., (1992), U.S.DOE
- 31) Dhar, H. : J. Electroanal. Chem., 357-1/2(1993), 237
- 32) Wakizoe, M., et al. : ECS, extended abstr., 93-2(1993), 607 ~ 608
- 33) Asaoka, T., et al. : ECS, extended abstr., 93-1(1993), 156 ~ 157
- 34) Meyer, A., et al. : Proc. 23rd Intersoc. Energy Convers. Eng. Conf., (1988), 297 ~ 299
- 35) Prater, K. : J. Power Sources, 29(1990), 236 ~ 250
- 36) Zawodzinski, T., et al. : Solid State Ionics, 60-1/3(1993), 199
- 37) Srinivasan, S., et al. : J. Power Sources, 36(1991), 299 ~ 320
- 38) Wang, J.-T., et al. : Electrochim. Acta, 37-15(1992), 2737
- 39) Tsou, Y., et al. : J. Electrochem. Soc., 139-7(1992), 1913 ~ 1917
- 40) Fuller, T., Newman, J. : J. Electrochem. Soc., 140-5(1993), 1218 ~ 1225
- 41) Watanabe, M., et al. : J. Electrochem. Soc., 140-11(1993), 3190 ~ 3193
- 42) 関安宏, ほか : 第61回電気化学協会大会講演要旨集, IC06, (1994), 61
- 43) Gautier-Luneau, I., et al. : Electrochim. Acta, 37-9(1992), 1615 ~ 1618
- 44) Heed, B., et al. : Solid State Ionics, 46-1/2(1991), 121 ~ 125
- 45) Xu, X., Cabasso, I. : Polym. Mater. Sci. Eng., 68(1993), 120 ~ 121
- 46) Mukerjee, S., et al. : J. Electroanal. Chem., 375(1993), 201 ~ 224
- 47) Mosdale, R., et al. : Solid State Ionics, 61-1/3(1993), 251
- 48) Srinivasan, S., et al. : Proc. 28th Intersoc. Energy Convers. Eng. Conf., (1993), 1-1195
- 49) Bernardi, D. : J. Electrochem. Soc., 139-9(1992), 2477
- 50) Poltarzewski, Z., et al. : J. Electrochem. Soc., 139-3(1992), 761
- 51) Springer, T., et al. : US DOE Rep., LA-UR-93-728 (CONF-9305150-1), (1993)
- 52) 浜純 : 機械の研究, 38-11(1986), 1
- 53) 柳原茂, 浜純 : エネルギー・資源, 5-4(1984), 363
- 54) 浜純, ほか : 自動車技術, 40-2(1986), 232
- 55) Furuhashi, S., et al. : Int. J. Hydrog. Energy, 18-1(1993), 25
- 56) Turillon, P. P. : 4th World Hydrog. Energy Conf., (1982), 1289
- 57) Amankwah, K. A., et al. : Int. J. Hydrog. Energy, 14-7(1989), 437
- 58) Mark, J., et al. : Proc. Automot. Tech. Dev. Contract. Coord. Meet. 1992, (1993), 543
- 59) 佐波義友 : エネルギー・資源, 15-1(1994), 24
- 60) Springer, T. E., et al. : Proc. 21th Intersoc. Energy Convers. Eng. Conf., (1985), 1-723, SAE
- 61) 谷口善真, ほか : 富士時報, 61-2(1988), 173
- 62) 吉岡浩 : ケミカルエンジニアリング, 1月号, (1990), 52
- 63) Kumar, R., et al. : Proc. 24th Intersoc. Energy Convers. Eng. Conf., (1989), 1609, IEEE
- 64) Helms, H. E. and Haley, P. J. : SAE Tech. Pap. Ser., No. 921541, (1992), 9p.
- 65) 笠岡成光, ほか : 化学工学論文集, 17-2(1991), 288
- 66) Inui, T., et al. : J. Jpn. Petrol. Inst., 25-2(1989), 63
- 67) Wilson, M. S., et al. : Proc. 28th Intersoc. Energy Convers. Eng. Conf., (1993), 1-1203
- 68) Vanderborgh, N. E., et al. : US DOE Rep., CONF-881010-ABSTS, (1989), 52
- 69) Vanderborgh, N. E., et al. : Proc. Automot. Tech. Dev. Contract. Coord. Meet. 1991, (1992), 219
- 70) 古屋長一, ほか : 特開平 3-203165, (1991)
- 71) G. A. H. : プラチナ・メタルズ・レビュー, 37-1(1993), 24
- 72) Haruta M., et al. : J. Catal., 115(1989), 301
- 73) Gardner, S.D., et al. : NASA Conf. Publ. 3076, (1989), 123

著者紹介



河原和生 Kazuo Kawahara

生年 : 1951年。
所属 : 電気化学研究室。
分野 : 電池・電気化学。
学会等 : 電気化学協会会員。



長野進 Susumu Nagano

生年 : 1959年。
所属 : 燃焼研究室。
分野 : 燃焼工学, 触媒利用技術。
学会等 : 日本機械学会, 自動車技術会会員。