燃料電池とバイオマス

—1. 燃料電池の原理と種類—

本間 琢也*

はじめに

本稿は、燃料電池に関する入門講座として、最初に燃料電池の意義、原理、特徴、種類と利用分野について概説し、次いで燃料電池の市場分析について議論するとともに、現在最も強い関心が持たれている燃料電池自動車(FCV: Fuel Cell Vehicle)と家庭用燃料電池の問題点について述べる。特にFCVについては、現在各国政府や学会、産業界において議論されている“その市場化に至る開発シナリオ”において、バイオマスの利用やプラグインハイブリッド車(PHEV: Plugged-in Hybrid Electric Vehicle)および電気自動車(EV: Electric Vehicle)についての問題点を紹介する予定である。また、家庭用燃料電池については、最近注目を集めている固体酸化物形燃料電池(SOFC: Solid Oxide Fuel Cell)に焦点を当てて展望を述べたいと思っている。

1. 燃料電池の原理と種類

1-1 燃料電池とは

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還元反応から電気を発生させるのである(図1)。したがって、燃料電池は電池という名称にもかかわらず水素を主要な燃料として使う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、水の電気分解と燃料電池を組み合わせることにより、電力を水素が保持する化学エネルギーの形態で貯蔵することは可能であり、燃料電池自動車はこの手段を利用している。

ガソリンエンジンや蒸気タービン発電などの熱機関と基本的に異なる特徴は、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

図1 燃料電池原理図。
(炭水素系燃料、改質器、燃料電池セルの位置づけ、およびセルにおける原理的動作を示した)⁽¹⁾

て直接電気エネルギーに変換する点にある。したがって、燃料電池は直接発電方式とも呼ばれ、高い効率が得られるなどのメリットがあり、これが基本的な長所といわれている。しかし、電気化学反応は非常に薄い平面において進行し、しかもその面を多数積み重ねることによって発電器を構成するために高度な技術が必要である。これが燃料電池の実用化を阻んできた要素であったと解釈することができる。燃料電池には、化学反応のみならず、イオンや電子電流、熱、流体、材料の劣化等、多くの要素が極めて狭い領域に混在しており、それを如何に処理するかが技術上の課題となっている。他方、熱機関は多くのエネルギー変換プロセスを直列に組み合わせたシステムであるが(図2)、これら変換過程の全ては3次元空間において行われているために技術的に容易であり、これが過去100年以上にわたって熱機関をエネルギー変換の世界で君臨させてきた理由であったと考えられる。

* 筑波大学名誉教授；燃料電池開発情報センター顧問(〒101-0052 東京都千代田区神田小川町 2-1-7)
Fuel Cells and Biomass —1. Principle and Variety of Fuel Cells—; Takuya Homma (Fuel Cell Development Information Center, Tokyo)
Keywords: Fuel Cells, Fuel Cell Vehicle, electrode catalysis, reforming, hydrogen
2007年7月30日受理

1.2 改質反応と水素生成

上に述べたように、燃料電池の基本的燃料は水素であるが、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)させ、燃料電池に必要な水素を作り出している。この過程を改質プロセスと呼んでいる。燃料電池の原燃料がメタンやプロパンのような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。最も効率が高く、かつ広く用いられている水蒸気改質反応は、例えば原燃料がメタンガス(天然ガス)であれば、以下に示すようなプロセスで進行する。

$$T_0 = 960.7 \text{ K (転移温度)}$$

であり、改質反応とシフト反応を加えた全反応は

となり、1モルのメタンと2モルの水蒸気から4モルの水素を得ることができる。

後に述べるように、常温に近い低温で動作する固体高分子形燃料電池(PEFC: Polymer Electrolyte Fuel Cell)では、反応速度が遅いために、高価な貴金属である白金が電極触媒として使われるが、白金はCOによって被毒し、性能が劣化するという特性を持つため、改質ガス中のCO濃度を10ppm以下に抑えることが要求される。一般に式(1.1)の反応ではCOがかなり含まれているため、更にCOを空気によって酸化し、これをCO₂に転換することが必要になる。そのため、一般的には水素を含む改質ガスにおいて、COのみを選択的に酸化させるCO選択反応プロセスが加えられる(図3)。

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重要な課題となっており、また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、生ごみやビールの醸造過程で排出される有機廃棄物を改質して水素を得ようとする技術が開発されており、既に利用されている。また、太陽光発電や風力発電などで得られる電力を利用した水の電気分解や、高温ガス炉から放出される熱による水の熱分解で水素を得る技術が実用化を目指して研究されている。また、石油コンビナートや鉄鋼プロセスから

図2 燃料電池と従来発電プロセスの比較⁽¹⁾。

排出される副生水素の利用も注目されている(図4)。

1.3 セルの構造と電極反応

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、さらにその外側にはセパレーター(バイポーラープレートともいう)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(シール)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。

例えば、リン酸形燃料電池(PAFC: Phosphoric Acid Fuel Cell)や固体高分子形燃料電池(PEFC: Polymer Electrolyte

図3 水蒸気改質プロセス。
(都市ガスを水蒸気によって改質し、CO濃度を10ppm以下であるような純度の高い水素を精製するためのプロセス)⁽¹⁾

図4 水素製造パスと燃料電池の位置づけ。
(化石燃料、核燃料、再生可能エネルギー、および副生水素を利用する水素製造プロセスのマップで、水素に対する燃料電池、水電解、タービン発電などの位置づけを示す)

Fuel Cell)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。

PAFC と PEFC の電極反応を以下に示す。

アノード(燃料極) : $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$

電解質 ↓ ↓ 外部回路

カソード(空気極) : $1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ (1.2)

この場合電極触媒には白金が用いられるが、特に PEFC のような低温動作の燃料電池の場合には、白金触媒は CO によってその活性が劣化されるので、前節で述べた改質プロセスで CO 濃度を極力減少させるとともに、アノードにおいては白金・ルテニウム合金触媒が用いられる。

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 1.23 V 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)による過電圧で熱力学的には非可逆損失になる)が起こり(図 5)、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 6)。

1.4 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

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 PAFC, PEFC は、それぞれ 200℃ および 80℃ という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 : Molten Carbonate Fuel Cell)および固体酸化物形燃料電池(SOFC : Solid Oxide Fuel Cell)はそれぞれ 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、反応生成物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、燃料利用率を下げるという問題を生ずる。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

図 5 セル電圧—電流密度特性と出力密度。
(燃料電池の電流密度に対する出力電圧の関係、および発電電力の大きさを示した図)⁽³⁾

図 6 PEFC システムの概念図。
(改質器、PEFC のセルとスタック、および電力変換を含む PEFC システムの概念を示す)

表1 各種燃料電池の仕様と用途⁽²⁾

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 ₂ /改質ガス	H ₂ /CO/ 改質ガス	H ₂ /CO/CH ₄ 等 改質ガス	H ₂ /改質ガス
酸化剤	酸素/空気	O ₂ /CO ₂ /空気	酸素/空気	酸素/空気
発電効率(%LHV)	45	45-55	45-60 SOFC/GT, ST を含む	35-(60) H ₂ /O ₂ を含む
主な用途	分散型電源 商用化 100-200 kW 級	分散型電源 商用化 200 kW 級	分散型, 家庭用, 自動車補助 電源数 kW-数十 MW, 携 帯用超小型	自動車用動力源, 家庭用, 分 散型電源, 携帯用, 準商用化

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

のように表わされる。この場合、負の電荷を持つ炭酸イオン 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 CO_2 は、カソ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 O^{2-} によって酸化される。

SOFCは動作温度が高いので、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。また、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。

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: Direct Methanol Fuel Cell)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に属す。電極反応は

である。

既に述べたように、低温型は電極反応が遅く、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。しかしながら、最近 SOFC は出力が 1 kW 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が期待されるようになってきた。

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パーソナルコンピュータ用電源として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。

1.5 第1回のまとめ

本回では、燃料電池の動作原理、水素生成のための改質反応、および燃料電池の種類について解説した。次号の第2回ではPEFCに焦点を当て、その利用分野として最も強い関心を持たれている燃料電池自動車の開発課題と商用化のためのシナリオについて議論する。さらに第3回では、主として家庭用SOFCコージェネレーションシステムの開発実績と展望を中心に議論を展開したいと思っている。

文献

- (1) 本間琢也：燃料電池入門講座，電波新聞社，(2005)．
- (2) 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，オーム社，(2006)．
- (3) 早瀬雅彦：燃料電池発電特性と測定法，本間監修：燃料電池のすべて，工業調査会，(2003)，p132．

本間琢也

★ ★ ★ ★ ★ ★ ★ ★ ★ ★ ★ ★ ★ ★ ★ ★ ★ ★ ★ ★

1957年 京都大学大学院工学研究科修士課程終了
1958年 工業技術院電気試験所(現産業技術総合研究所)入所

1979年 筑波大学教授(構造工学系)

1993年 新エネルギー産業技術総合開発機構(NEDO)
理事

1997年 燃料電池開発情報センター常任理事

2005年 同上顧問(現職)

専門分野：エネルギー工学，電気工学

核融合・プラズマ技術、MHD 発電、再生可能エネルギーシステム、燃料電池等に関する技術開発等、旧通産省大型プロジェクトに従事、現在は主として燃料電池開発技術関連情報の普及に務める

★ ★