燃料電池用各種部材の開発の現状と課題

本 松 誠*

はじめに

燃料電池は再生可能な代替エネルギーとして近い将来の大変有望な技術である。その特徴は現在主流の化石燃料を燃やす内燃機関に比べ、高発電効率でしかも地球温暖化主要因である二酸化炭素放出を低減出来る発電システムにある。大別すると以下の4種類がある(表1)。

これらの内、特に固体高分子型燃料電池(PEFC: Polymer Electrolyte Fuel Cell, および DMFC: Direct Methanol Fuel Cells)は、近年商品化に向けて研究開発が全世界で大変活発化している。日本においても、経済産業省の開発予算は、2000年度に MCFC を超え最大となり、2003年度には総額 300 億円超が割り当てられている¹⁾。水素と酸素を燃料とする PEFC には、すべての燃料電池に共通な長所に加え、燃料を分離している電解質が固体で安全であり、かつ低温(一般的には 60~80℃)で動作可能なため、安価な主素材や周辺材料が使用可能である。起動時間も短くて済むため、小型携帯用電源、家庭用分散電源、自動車用途への展開が大いに期待されている。本稿では、中心となる部材である、膜・MEA(Membrane Electrode Assembly: 膜電極接合体)・セパレータの開発の現状と課題を、市場と技術動向に関する以下の5つの観点から考察する。

1. 世界市場規模

1998年には、すべての種類の燃料電池市場を合わせても7億ドル程度であったが、Du Pontでは、2010年にはPEFCだけで世界市場規模が約100億ドルに達すると予測している。(図1参照)。用途により異なるが、この内スタックに関する部分は40~50%程度と推定される。2010年で

は、約6割は、定置用分散電源用途と予測されている。より長期的には自動車用途が最大になることは間違いないが、現段階では水素燃料の供給インフラ整備にはかなりの時間が必要とされると推測される。現在、PEFCに期待される用途はほとんど全て既存技術の代替であるため、市場で受け入れられる価格帯へのハードルはかなり高いと認識されている。図2にDu Pontの予測するスタック市場価格と発電量との関係を示す。

このように各用途へ要求されるコストは大量生産によるコスト低減の可能性を考慮すると、2010年までの携帯用電子機器向け、また家庭用電源向けの成功がPEFC本格普及の鍵を握ると予測している。原材料のみに着目した場合、現状のPEFCスタック価格は、用途により大幅に異なるが、2002年米国DOE(エネルギー省)の報告²⁾によると、自動車用途では現在、スタックコストが\$181/kW、内MEAのコストが約84%の\$152/kWである。このようにMEAのコストのウエートが非常に高く、さらにその

図1 2010年のPEFCシステム世界市場規模予測

表1 燃料電池の種類

	固体高分子型 (PEFC, DMFC)	リン酸型 (PAFC)	溶融炭酸塩型 (MCFC)	固体酸化物型 (SOFC)
電解質	プロトン交換膜	H ₃ PO ₄	炭酸 Li, K, Na	ZrO ₂ (Y ₂ O ₃)
運転温度 (℃)	室温~80	150~220	600~700	800~1,000
アノード極燃料	水素・天然ガス・メタノール	天然ガス・LPG	天然ガス・石炭ガス化ガス	天然ガス・石炭ガス化ガス

* Motomatsu, Makoto
デュポン(株) 先端技術研究所
宇都宮市清原工業団地 19-2 (〒321-3231)
2003. 11. 18 受理

図2 スタック市場動向予測(発電量と価格との関係予測)

内訳は、膜：37%、触媒：54%、ガス拡散層：9%と、特に、膜・触媒の比重が高いため、これらの高性能化とコスト低減が最重要課題である。

2. プロトン交換膜の開発

燃料電池普及のためには、長寿命化、コンパクト化、低コスト化などの特に重要な課題を克服するため、各種部材の更なる開発、最適化が最重要課題である。しかも、50年以上の経験と実績をもつ現在の構造の燃料電池と同等以上の性能と信頼性を有することが必須であり、既存の技術と比べて、薄膜化、高性能化、高信頼性、低コスト、多機能、大量生産性、シンプル性等においていかに優位性を持っているかがポイントとなる。PEFC用途では、燃料電池の心臓部とも言えるプロトン交換膜には、25~50ミクロン厚の膜が主に使用されている。この膜は、機械強度とのバランスもさることながら、薄膜化によって内部抵抗が軽減することとカソード側での反応生成水およびアノード側からの拡散水に起因するカソード触媒の反応を阻害する過剰水を除去することが期待される。これは、薄膜化による濃度勾配の影響で水の逆拡散が促進されるためである。パーフロスルホン酸-PTFE共重合体膜³⁾(図3構造式参照)がその化学的安定性と燃料電池での運転実績から、現在は電解質膜として主流である。イオン交換容量を最適化した単体あるいは支持体に多孔質フッ素樹脂を用いた膜やフッ素樹脂フィブリル添加により強度を補強した形態で使用されている。

化学反応を用いるこの発電では、長期安定性と耐久性の必要性から、劣化のメカニズムの解明とその対策が新製品・新技術開発のための重要な課題である。主に水素と酸素の直接反応から鉄族元素不純物の存在下で生成したラジカルがフッ素系プロトン交換膜中の残留カルボン酸をアタックし分解を促進するメカニズムが有力である(図4)⁴⁾。

また、さらなるコスト削減、長時間運転による耐久性向上、耐熱性向上へのアプローチとして、放射線架橋PTFEにスルホン酸基を導入した部分フッ素材料の開発^{5),6)}、炭

図3 Nafionの化学構造

図4 フッ素系プロトン交換膜の劣化メカニズム

課題：-メタノールのクロスオーバーの低減
-高活性アノード触媒の開発

図5 DMFCの動作原理と課題

化水素系のエンジニアリングポリマー(PBI, PEEK, PPS, PIなど)にりん酸のドーブ、スルホン酸基の導入、あるいは無機材料と複合化させた膜^{7),8)}などの研究開発が世界で行われている。また、DMFC動作(図5参照)の場合、アノード側燃料のメタノールのクロスオーバーによる、カソード触媒の活性力低下による出力低下が重要課題となっている。

DMFC用の膜としても、膜厚を厚くすることでクロスオーバーを低減させる方法、多孔質のベースポリマーを支持体とし、電解質材料の膨潤を押さえ、スルホン酸基を導入した炭化水素系電解質を充填する方法⁹⁾等の新しい開発が行われている。後者は主に、低温動作専用の携帯用途として期待される。フラーレンに水酸基を導入した新しいプロトン伝導機構(水を介さないプロトンホッピング)を持つ膜の開発も発表されている¹⁰⁾。

3. MEAの開発

低温領域において活性が高いことから、Pt系の触媒が現在主流となっている。純水素燃料では、Ptが、微量のCOを含有してしまう改質水素燃料やDMFCでは、Pt/Ruの合金触媒が用いられている。これらの材料系では、さらに出力密度を向上するために触媒の凝集を抑制すると同時に、より反応面積を広くするために分散度、粒子径の最適化が研究されている。コスト、Pt資源の埋蔵量の問題も普及には考慮すべき課題である。リサイクルだけでなく、第3成分の導入や安価な金属との合金化でPtの使用量を減らしたり¹¹⁾、代替の触媒開発も行われている。このようにコストを下げるため、高出力を保ちつつ、高価なPtの使用量をいかに低減するかが課題である。カーボンナノホーンを触媒担持基材として用い、分散度と粒子径を制御し触媒利用効率を向上させた例も報告されている¹²⁾。

ガス拡散層(Gas Diffusion Layer: GDL)としては、カーボンペーパーやカーボンクロスが主に用いられている。システムデザインに依存するがGDLの選択によって発電出力密度を高め、水分管理を制御することが可能である¹³⁾。高導電性、燃料の高拡散性、圧縮時の機械物性、コストも

課題であり、それらの最適化を中心に開発が進められている。

電極・触媒・膜の一体型構造の部品である MEA は、一般には、GDL・Pt 系の触媒・フッ素系プロトン交換膜をホットプレスして作成される。生産性向上によるコストダウンや触媒効率を上げる塗布方法などの研究が進められている。さらに、スタック作製時のハンドリング性（機械的強度）を向上させるため、周辺部に補強材を貼り付けたり、燃料漏れを防ぐシーリング材やガスケット機能をも持たせた多機能 MEA の開発も行われている¹⁴⁾。また、MEMS (Micro-Electro-Mechanical Systems) を用いシリコン微細加工技術を駆使してマイクロ燃料電池を作製する提案¹⁵⁾や、中空マイクロチューブを用いた MEA 作製も検討されている¹⁶⁾。

4. セパレータ（プレートあるいはバイポーラプレートとも称される）の開発

単セルを直列に連結しスタック化する場合、燃料を分離する機能を持ち、かつ燃料流路形成した導電性プレートをセパレータという。スタックの構成部材の約 80% もの体積・重量を占めるため、コンパクト化には欠かせない検討部品である。カーボン基材を NC 切削機を用いて試作するのが一般的であるが、高加工コストが大きな課題となっている。金型を用いた安価な大量生産技術として、熱硬化性樹脂や熱可塑性樹脂とカーボンを混合して圧縮や射出成形によって作成する技術開発が材料組成と成形プロセス開発の両面から検討されている。高機械強度、高導電性、高寸法安定性を満足する成形品が開発中である。腐食性を高めた金属（ステンレス鋼版等）のプレス成形¹⁷⁾も生産性、コストの面で将来非常に有望な技術である。燃料が漏れないようにシーリングを行うガスケットを一体化し組み込んだものも開発されている。もちろん燃料供給の流路デザインも性能を大きく左右する。

5. Du Pont の製品開発と量産化技術の開発

PEFC を環境問題を考慮した将来の代替エネルギー（脱石油依存）として、全社で開発と普及に取り組んでいる。大量生産によるコスト低減のみでなく、リサイクル性を重視した環境製品開発を目指している。

5.1 プロトン交換膜の改良

薄膜のプロトン交換膜の寸法安定性と耐久性の向上が図られている⁴⁾。また、DMFC 用途では、従来よりメタノールのクロスオーバーを 20%～50% 低減する技術が確立されつつある¹⁸⁾（図 6、7 参照）。

これらの開発膜の利点は既存の量産製造ラインを使用できるため、新たな設備投資の必要性がなく、コストを抑えることが出来る点にある。

5.2 量産化技術の開発

大量生産によるコスト削減のために、これまでの押出成形による製膜法から、図 8 に示すクリーンルーム内での連続コーティング大量生産プロセスを確立されている⁴⁾。

このクリーンルーム内での溶液キャスト法による大量生産により、フッ素材料の課題と言われる高価格の価格帯を生産量によって大幅に低減できると思われる（図 9）。ま

図 6 メタノール透過量の温度依存 (1 M methanol at anode/N₂ at cathode)

(N 117 は, Nafion 117, V 7 A および V 7 B は Du Pont DMFC 用開発膜)

図 7 メタノール透過量(電流換算)の濃度依存(温度 38°C)

(N 117 は Nafion 117, V 7 A および V 7 B は Du Pont DMFC 用開発膜)

図 8 溶液キャスト法による Nafion 膜の製造

た、これらフッ素系プロトン交換膜のリサイクルについてもすでに検討が進められている。

5.3 MEA 作製プロセス開発

上記クリーンルーム内にてすべてインラインでの触媒塗布、電極作製、シーリング付与等の総合プロセス開発を進めており、大量生産による大幅なコスト削減を提供出来ると考えている。すでに、量産設備も電子材料のコーティン

図9 Nafion NR シリーズ膜の予想量産価格帯

表2 Du Pont の電解質膜・MEA・セパレータ開発の方向

電解質膜の開発	薄膜化 高温対応 耐久性 リサイクル
触媒の開発	低担持量 高性能 リサイクル
ガス拡散層の開発	薄膜化 燃料拡散性 水分管理
MEAの開発	耐久性 シーリング機能
セパレータの開発	薄膜化 シーリング機能 リサイクル

グ技術を転用して確立されている。材料面からの触媒量の低減、リサイクルシステムの確立も進んでいる。

5.4 次世代製品開発の継続

各種構成材料の開発とプロセス技術の開発の両者が同時に進んできている。現在これらの開発において最も重要と思われる開発の方向を表2に示した。

あとがき

固体高分子型燃料電池の主要部材である膜・MEA・セパレータ開発の現状について市場と技術の両面からまとめてみたが、本格的に普及させるためには、まだまだ克服す

べき課題や技術が山ほどある。各構成部材の開発、改良だけではなく、トータルシステムデザインからの最適化や、新しい燃料を用いるアプローチ（水素化ホウ素ナトリウム¹⁹⁾、ジメチルエーテル²⁰⁾等）も模索されている。本稿ではPEFC/DMFCスタック部材の膜・MEA・セパレータに限って述べたが、スタック以外の周辺部分には、既存の材料や技術が充分応用できる部分が多くあり、PEFCの本格普及の際には様々な材料、システムメーカーにとって大きなビジネスとなる可能性があると期待している。

参考文献

- 1) 出展：NEDO 資料
- 2) DOE report presented at FC seminar 2002, Palm Springs
- 3) <http://www.dupont.com/fuelcells/products1.html>
- 4) Curtin, D. E. et al. : FCDIC 第10回燃料電池シンポジウム, 121 (2003)
- 5) <http://www.jaeri.go.jp/jpn/open/press/2002/020425/fig03.html>
- 6) 一鈞ら：第44回電池討論会, 152 (2003)
- 7) Yang, C. et al. : *Electrochemical and Solid-State Letters*, **4**(4), A 31 (2001)
- 8) 萩原ら：第44回電池討論会, 138 (2003)
- 9) 平岡ら：FCDIC 第10回燃料電池シンポジウム, 288 (2003)
- 10) Hinokuma, K. and Ata, M. : *Chemical Physics Letters*, **341**, 442 (2003)
- 11) 小林ら：FCDIC 第9回燃料電池シンポジウム, 338 (2002)
- 12) <http://www.nec.co.jp/press/ja/0108/3002.html>
- 13) St-Pierre, J. et al. : *J. New Mat. Electrochem Systems*, **3**, 99 (2000)
- 14) <http://www.dupont.com/fuelcells/products2.html>
- 15) Yamazaki, Y. : Meeting Abstracts of 1st International Conference on Polymer Batteries and Fuel Cells INV-23 (2003)
- 16) Ishida, K. et. al : *Electrochemistry*, **70**, 975 (2002)
- 17) http://www.sumitomometals.co.jp/news/news/2003/news_2003-10-28-01.html
- 18) 本松ら：FCDIC 第10回燃料電池シンポジウム, 280 (2003)
- 19) 須田：応用物理, **71** (9), 1152 (2002)
- 20) 堤ら：FCDIC 第9回燃料電池シンポジウム, 348 (2002)