

燃料電池－山梨大学における研究開発

山梨大学 クリーンエネルギー研究センター
教授 渡辺 政廣

1. はじめに

2001年4月に山梨大学クリーンエネルギー研究センターが設立され、専任教授・センター長を務めている。本センターは、燃料電池研究部門、太陽電池・環境科学研究部門、共同研究部門からなり、先端的基础研究の実施と情報交換・発信とともに、共同研究や共同利用による世界的な基礎研究レベルの向上と技術開発の支援を目指している。私が以前所属していた工学部物質・生命工学科と本センターが一体となって教育研究を進めており、燃料電池研究部門では、学生29名(学部生8, 修士13, 博士8), ポスドク4名, スタッフ5名, 事務補佐員2名, 企業派遣研究者及び技術支援者の大所帯である。本稿では、本センター燃料電池研究部門の研究概要を紹介する(詳細はホームページ<http://www.clean.yamanashi.ac.jp>)。

2. 燃料電池とは

化石燃料の大量消費により、酸性雨や地球温暖化などの地球規模での環境問題が深刻化しており、環境保全と省資源の立場からクリーンで低コストのエネルギーを安定的に確保することが世界共通の課題となっている。クリーンでエネルギー効率の良い燃料電池は、従来の火力発電に替わる発電手段として、また、電気自動車用の動力源として、21世紀初頭の実用化へ向けて大きな期待を集めてい

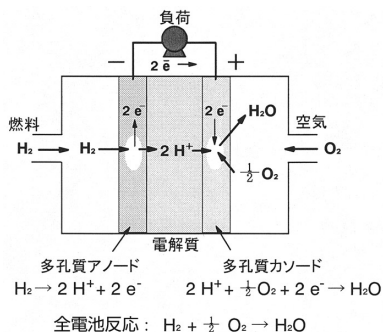


図1 燃料電池の作動原理

る。我々は、各種燃料電池の高効率化に直結する材料設計や電極表面の解析に関する研究を活発に行っている。

水を電気分解すると水素と酸素になることは、よく知られている。燃料電池は、これとは逆に、水素と空気中の酸素を化学反応させ直接電気を取り出す新しいタイプの発電装置である。他の発電手段と異なり、エネルギーの変換過程で熱エネルギーを経由しないため、燃料電池では高い効率を実現できる。しかも、原理的に環境汚染物質をまったく排出しない。我々の研究グループはこの分野で20年以上の研究実績を持ち、研究の範囲も電極触媒の設計から燃料電池用新材料の作成、実際の電池性能の評価まで多岐に渡っている。これまでに発表した新しい設計コンセプトや研究成果は国内外で高く評価され、国際的な研究交流も盛んである。

国内外の自動車メーカーや電機メーカー

は、燃料電池自動車（FCEV）や定置用電熱供給システムの2004年頃以降の実用化を目指して試作車・試作器の発表も行っている。液体燃料をスタンドまたは車上で改質（化学反応で水素リッチなガスに変換）して用いるFCEVは、クリーンで高効率である。しかし、その実用化までに解決すべき重要課題がある。我々は、その本質的解決法となる次世代燃料電池用の高性能電極触媒、新型高分子電解質膜、燃料処理用触媒についての研究成果をあげている。これらを背景に平成15年度から5年間、本学が国から受託するリーディングプロジェクト「次世代型燃料電池」の研究テーマは、国の「燃料電池実用化戦略研究会」が、平成13年8月、産・学・官の協力の下に国家的戦略を以て推進すべき最重要技術課題として提言している次世代技術とよく一致している。

3. 燃料電池の分類

燃料電池は、用いられる電解質の種類によって表1のように分類することができ、それぞれ特徴や用途が異なる。アルカリ型（AFC）は作動温度が低く高性能であり、スペースシ

ャトルに搭載されている。しかし、CO₂を含まない純水素が必要なため、本格的な水素エネルギーシステムが到来するまでは特殊用途に出番に限られる。リン酸型（PAFC）は最も実用化に近く、最近では污水处理場やビール工場に導入され始めている。溶融炭酸塩型（MCFC）、固体酸化物型（SOFC）は、さらに高い効率が期待できるものの、現在は要素研究の段階であり実用化までに多くの課題がある。高分子電解質型（PEFC）は、電気自動車用の高性能でクリーンな駆動電源や可搬型電源として期待され、活発に研究が展開されている。なお、表中の作動温度は、その温度付近で最も高い性能が持続できる温度である。電池を作動させる（電流を取り出す）と、内部抵抗［オーム抵抗＋電極反応の損失（分極）］により発熱する。例えば、PEFCは高分子電解質膜の劣化を防ぐため、100℃を越えないように冷却し、その廃熱は温水として床暖房や給湯に利用される。このため、家庭用電源としても期待されている。PAFCでは、廃熱を温水よりも利用価値の高いスチームとして回収する。作動温度が高いMCFCやSOFCでは、価値の高い高温の廃熱を後段の

表1 各種燃料電池の構成と特徴

	アルカリ型(AFC)	高分子電解質型(PEFC)	リン酸型(PAFC)	溶融炭酸塩型(MCFC)	固体酸化物型(SOFC)
作動温度(℃)	室温～240	室温～100	180～205	630～670	～1000
電解質	KOH水溶液 OH ⁻ アスベストなどのマトリクスに含浸	陽イオン交換膜 H ⁺ 高分子薄膜	濃厚H ₃ PO ₄ H ⁺ SiCなどのマトリクスに含浸	Li ₂ CO ₃ -K ₂ CO ₃ 溶融塩 CO ₃ ²⁻ LiAlO ₂ に含浸	ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ (YSZ) O ²⁻ 薄膜
電極	電極基材 触媒 金・銀スクリーン、 多孔質炭素板(PTFE) Pt(黒or担持)	多孔質炭素板(PTFE) 貴金属(Pt)担持	多孔質炭素板(PTFE) 貴金属(Pt)担持	アノード:多孔質Ni-Cr焼結体 カソード:多孔質NiO(Li) —	アノード:Ni-YSZサメット カソード:La(Sr,Ca)MnO ₃ —
燃料酸化剤	純水素(COを含まない) O ₂ , 空気(同上)	改質水素(COを含まない) O ₂ , 空気	改質水素 空気	改質水素 空気+CO ₂	改質水素 空気
(想定)用途	宇宙用(スペースシャトル) 海底作業船, 軍事用	電気自動車, 宇宙用, 軍事用	オンサイト発電プラント 分散設置型発電	大規模集中発電	大規模集中発電 分散設置型発電
開発段階	～10kW特殊用途実用化	～数kWスタック試験中 商用バス, FCEVのデモン ストラクション	1～10MW級実証試験終了 ビル用ユニット試験中	100kW及び1MW級スタック 試験中	100kW級スタック試験中

ガスタービン発電で利用する。電極反応も通常の反応と同様に、活性化エネルギーを必要とするので、低温ほど反応速度が遅くなり、分極（電圧ロス）が大きい。PEFCやPAFCは、分極を低減するための性能の高い（貴金属）電極触媒を必要とする。他方、高温型のMCFCやSOFCでは安価な電極材でも分極が小さいことに加え、燃料選択の幅が広い（天然ガスや石炭ガス化ガスなど；燃料中不純物の影響も小さい）。すなわち、高温型は据置の高効率発電（足は遅いが長打力抜群）、低温型は起動や維持の容易な遊撃手であり、各々の特徴と守備範囲を考慮して使い分けることになる。以下にPEFC及びSOFCについて、我々の最近の研究成果を紹介する。

4. 電気自動車、家庭用のPEFC及びシステムの研究

4-1. 燃料改質ガス中のCO選択完全除去

メタノールなどの炭化水素燃料改質ガスをPEFCに用いるために、1ナノメートルサイズの分子細孔を有するゼオライトを担体に用い、その分子ふるい効果によりCOと酸素を細孔内に濃縮し、そこにのみ担持したクラスター触媒上で高選択的にCO酸化を行わせる新しい概念の触媒を提案した（図2）。Pt-RuやPt-Fe合金触媒をゼオライトの一種であるモルデナイトに担持すると、100℃でもCOのCO₂への転化率及びCOへの選択酸化性が100%に近い画期的な結果を得た。PtがCOを吸着し、RuやFeがそれを酸化する酸素を吸着することによってこの様な驚くべき作用をする。

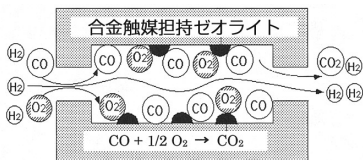


図2 燃料改質ガスのCO選択除去触媒

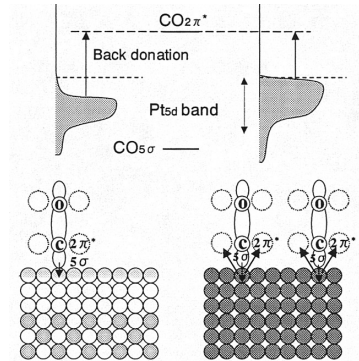


図3 Pt皮膜で覆われた耐CO被毒Pt合金（左）と単体Pt（右）表面でのCO吸着状態の変化

4-2. 高性能電極触媒の設計

Ptは高活性を示す反面、燃料水素中に微量存在するCO等で、簡単に毒され性能をなくす。耐CO被毒アノード、メタノール直接酸化アノード及び高活性カソード用の触媒として、数種の高活性Pt合金触媒を見出してきた。安価な金属をPtと合金化すると、その良いところ取りをした優れた性質を引き出せる。その触媒の電子状態と界面反応を、最新・最先端のXPS, UPS, *in situ* FTIR, EQCM, STMなどの分析装置を用いて原子・分子レベルで解析し、全く新しい作用機構を明らかにしつつある（図3）。例えば、PtとFeの合金は、卑金属のFeが溶け出ると、その表面に残ったPtは数原子の厚さの原子でできた膜を形成し、しかも下地の合金の（電子欠乏）構造を受け継ぐため、毒物のCOを付きにくくする。その結果、表面で燃料水素が反応できるようになる。

4-3. 新型高分子電解質の設計・開発

水素を燃料とする電池（PEFC）及び液体のメタノールを直接燃料とする電池（DMFC）では、燃料や酸素が発電に使われず電解質膜を透過（クロスオーバー）して反対極上で無

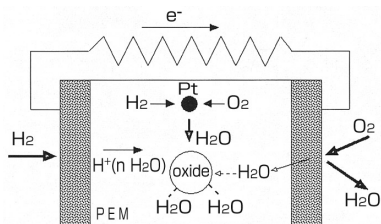


図4 自己加湿型Pt-酸化物高分散電解質膜

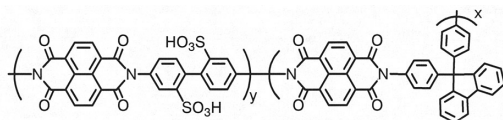


図5 新型の耐熱・高イオン導電性電解質膜の構造

駄に反応したり、膜が乾いて H^+ 導電性を失う問題がある。そこで、微量・微粒Pt触媒を入れクロスオーバーガスを反応させ水を生成させ、二つの問題を同時に解決する自己加湿型電解質膜（図4）を開発し、その実用化に向けた研究を展開している。また、PEFCやDMFCの $120\sim 150^{\circ}C$ での高温作動を可能にする耐熱・高イオン導電性電解質膜（図5）を開発している。これによって、被毒抑制、活性増大、排熱の除去・利用効率の向上、電池の小型化を実現しようと頑張っている。

4-4. 高性能電極構造とセパレータの設計・開発

表面積を大きくするため、ナノメートルサイズの触媒粒子を作る方法、その粒子が有効に働くナノサイズの細孔を持つ電極（ガス拡散電極）構造を研究してきた。また、反応物の供給と生成物の除去を効率的に行うと同時に一つ一つの電池を直列に繋ぐ役割をする薄型セパレータを開発している。

5. 火力代替発電用中温($600\sim 800^{\circ}C$)作動SOFCに関する研究

SOFCは、種々の型の燃料電池の中で原理的に総合変換率が最も高く、発電（所）用

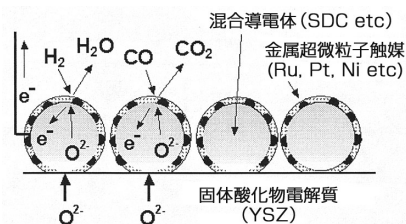


図6 中温作動SOFC用新型アノード

に適し、多様な燃料を用いることができる。低コストで高信頼性のSOFC実現には、 $600\sim 800^{\circ}C$ の中温作動が望ましい。中温作動でも高効率発電を可能にするために、電子-イオン混合導電体微粒子の焼結多孔体上に微量の金属微粒子触媒（Ru, Pt, Ni等）を高分散担持した新しい電極構造（図6）を提案した。この新型電極が実際に極めて高い性能を示すことを実証し、電極反応機構も解析している。

6. 最近の主な公表論文

- (1) “In situ STM Imaging of Surface Dissolution and Rearrangement of a PtFe Alloy Electrocatalyst in Electrolyte Solution”, Li-Jun Wan, Takahiko Moriyama, Megumi Ito, Hiroyuki Uchida and Masahiro Watanabe, Chem. Comm., 2002, (No. 1), 58-59 (2002).
- (2) “High Performance Electrode for Medium-Temperature Solid Oxide Fuel Cells -Control of Microstructure of La (Sr) CoO₃ Cathode with Highly Dispersed Pt Electrocatalysts”, Hiroyuki Uchida, Shin-ichi Arisaka, and Masahiro Watanabe, J. Electrochem. Soc., 149 (No. 2), A13-A18 (2002).
- (3) “Temperature-Dependence of Methanol Oxidation Rates at PtRu and Pt Electrodes”, N. Wakabayashi, H. Uchida, and M. Watanabe, Electrochem. Solid-State Lett., 5 (No.11), E62-E65 (2002).
- (4) “Highly Proton Conductive Polyimide Electrolytes Containing Fluorenyl Groups”, K. Miyatake, H. Zhou, H. Uchida, and M. Watanabe, Chem. Comm., 2003 (No.3), 368-369 (2003).