

電気自動車用改質ガス燃料電池

Reformate Fuel Cells for Electric Vehicles

内田裕之

山梨大学 工学部 教授

Hiroyuki Uchida

渡辺政廣

同上 クリーンエネルギー研究センター
教授

Masahiro Watanabe

1 はじめに

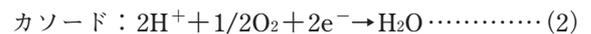
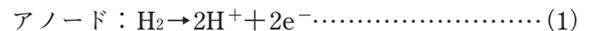
自動車排ガスによる地球環境汚染が深刻な問題になっている。世界の二酸化炭素排出量の約20%は運輸部門からであり、そのうちの90%以上は自動車からの排出である。ガソリンエンジン車のエネルギー変換効率(ガソリンの持つ化学エネルギーが走行エネルギーに変換される割合)は、わずか15%程度である。CO₂と同時に排出される大気汚染物質(NO_x、SO_x、炭化水素、浮遊微粒子など)の削減、貴重な化石燃料の節約と低騒音化の切り札となる電気自動車(EV)の早期開発が強く望まれている。当初開発が進められた蓄電池駆動EVは、1回の充電で走行可能な距離が短く、充電施設等のインフラ整備が必要なため、あまり普及していない。また充電時に発電所から大気汚染物質が放出される。ガソリンエンジンと蓄電池を組み合わせたハイブリッド車は、従来車の約2倍に達するような高い効率を実現した。ただし、従来車に比べて量は少ないが、エンジンからは大気汚染物質が放出される。

他方、燃料電池駆動EVは、燃料を補給するだけで長距離走行が可能である。内燃機関とは異なり、燃料と空気が直接反応しないため窒素酸化物の排出はゼロに近い。この電源に最適なのが、小型軽量で高効率・高出力密度が期待できる固体高分子形燃料電池(PEFC: Polymer Electrolyte Fuel Cell)である^{1,2)}。

2 PEFCの作動原理とシステム構成

PEFCは、プロトン(H⁺)のみを透過するイオン交換性高分子膜(PEM)を電解質に使い、約60~100℃の低温で作動する。燃料中の水素はアノードでH⁺となってPEM中をカソードに向かって移動する。電子e⁻は外部回路(負荷)を通過して仕事をし、カソードでH⁺および空気中の酸素と結合し

て水が生成する。電極にはカーボン担体にPtなどの貴金属電極触媒を高分散したものが用いられている。



近年、EVや携帯機器用電源ばかりでなく、電気と熱を同時利用(コジェネレーション)する家庭据置用途に向けて活発に開発が進められている。

後述するメタノール直接型(DMFC)を除き、PEFCアノードで実用的速度で電気化学的に酸化可能な燃料ガスは水素である。カナダや北欧など安価な電力で水電解できる例外を除き、現状では、メタノール、ガソリン、灯油、天然ガス等の炭化水素燃料を改質して、水素リッチな燃料ガスを作ることになる。例えば、メタノールの水蒸気改質反応では水素濃度は最大75%となる。



水素を集中製造して分配・輸送するか、充填スタンドまたは車載で作るかを選択がある。

図1に模式的に示すように、用いる燃料によりシステム構成は大きく変わる。各型の特徴を表1にまとめた。

純水素型(DHFC)は走行時に水しか排出しないので最もクリーンである。Ballard社のフルサイズバス(高圧水素タンク式)をはじめ、Daimler Chrysler社(NECAR1&2、NEBUS:高圧水素タンク式、NECAR4:液体水素タンク式)、トヨタ社(水素吸蔵合金式や公道試験を開始した高圧水素タンク式)やマツダ社(水素吸蔵合金式)などの乗用車のデモンストレーションでも明らかなように、純水素を燃料とした場合、コストは別にしてかなりのレベルまで高性能化が進んでいる。アノード触媒の担持量が0.1mg-Pt/cm²程度

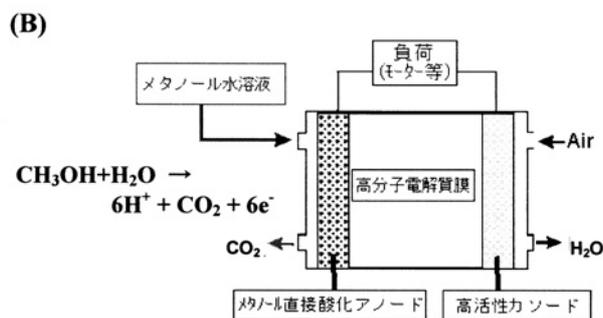
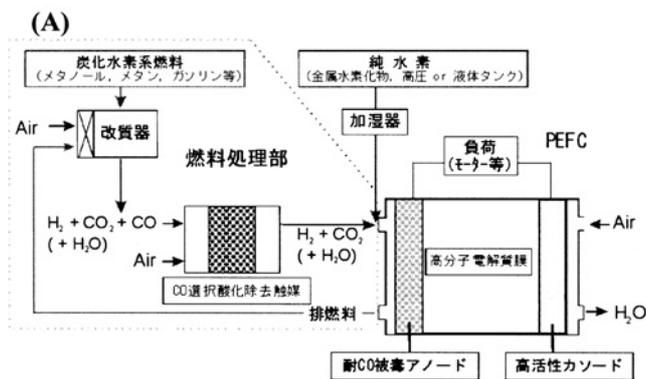


図1 PEFCシステム構成
(A) 純水素または改質ガスPEFC、(B) メタノール直接型

表1 各種燃料を用いたPEFCの特徴

燃料/略称	H ₂ %	単セル性能	700℃触媒必要量	起動性 応答性	燃料 補給	改質器 温度& 容易さ	ケリン	目標性能 kW セル体積(L)
純水素/DHFC (H ₂ 2wt% in MH)	100	◎	◎ Pt 低担持	◎	×	不要	◎	1.0
直接メタノール/DMFC 0.5~1 M MeOH	-	×	× Pt-Ru 高担持	◎	○	不要	○	0.35
メタノール改質/RMFC	75	○	○ Pt-Ru 低担持	△	○	300℃ 容易	○	0.5~1.0
ガソリン改質/GAFC	40	△	△ Pt-Ru 中担持	△	◎	700℃ ?	×	0.5~1.0

と低いレベルでも過電圧ロスは極めて小さい。また、マツダ社で以前開発された水素(内燃)エンジン車と前に述べた燃料電池車について水素搭載量あたりの走行距離を比較すると、後者が約2倍も効率が高いと報告されている。しかし、水素充填スタンドのインフラ整備が必要であり、1充填あたりの走行距離の改善が重要課題である。

メタノール等の液体燃料を車上で改質したガスを燃料に用いれば、ガソリン車並の利便性を有する無公害・高効率EVが可能になる。この場合もインフラ整備が必要ではあるが、水素スタンドよりも容易であろう。最近、このメタノール車改質型(RMFC)駆動EVがDaimler Chrysler社(NECAR 3 & 5)、トヨタ社やホンダ社などで発表された。トヨタ社RAV4-FCEVの内部構造を図2に示す。燃料電池ユニットや

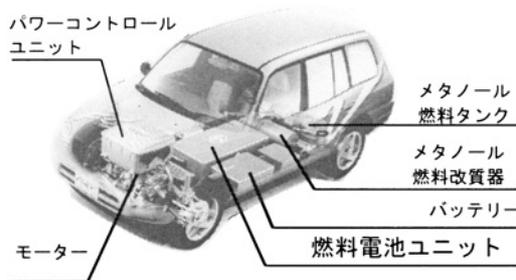


図2 燃料電池自動車(トヨタ試作車)
メタノール1充填あたりの走行距離=500km
最高速度=125km/h

メタノール燃料改質器などが床下にコンパクトに納められている。なお、PEFCや改質器等の起動や負荷変動への追従を補助しながらブレーキ時に電力を回収するため、PEFC単独ではなく、蓄電池やウルトラキャパシターとの併用が考えられている。メタノールなどの改質ガスをPEFCに供給すると、わずかに含まれる一酸化炭素によってアノードのPt触媒が被毒され、著しい性能低下をきたす。このため、CO含有率を10ppm以下まで低減できる改質器・変成器、ならびに耐CO被毒性アノード触媒の開発がホットな課題である。なお、ガソリンは既存の補給設備が利用できる反面、その改質に高温(700℃)が必要で水素濃度も低いいため、PEFCの燃料としては不利な面もある。

メタノール水溶液をアノードに直接供給するメタノール直接型(DMFC)は、改質器や変成器等が不要となり構造がシンプルである。すなわち、単位体積あたり多くのセルを搭載できるため、電池体積あたりの性能(表1)が低くても他型式のPEFCと競合可能との試算もある。最近、Daimler Chrysler社はDMFC(3kW)駆動ゴーカートを試作している。しかし、DMFC実用化には解決すべき大きな2つの課題がある。まず、多量のアノード触媒を用いても、メタノール酸化速度が遅いため、新規な高性能アノード触媒が必要である。また、PEM中へのメタノールの浸透(クロスオーバー)の抑制も重要課題であり、次世代型として基礎研究段階にある。モトローラ社は携帯電話用電源として、室温付近で作動する超小型(マイクロ)DMFCを試作した。蓄電池方式での煩雑な充電の代わりに、万年筆のインクカートリッジのようなメタノールタンクを交換するだけで長期間作動できる利点がある。出力電流の低い小型電子機器への燃料電池の初めての応用例であろう。

いずれの型でも1つの電池(セル)の電圧は、後述するように1V以下であるので、所定の出力を得るため、高分子電解質膜(PEM)を2枚の電極で挟み付けた膜電極接合体(MEA)をセパレータ(バイポーラプレート)で積層して用いている(図3)。マイクロDMFC以外は、コンプレッサー(またはブローア)、冷却装置(空冷、水冷)や制御部も必要である。

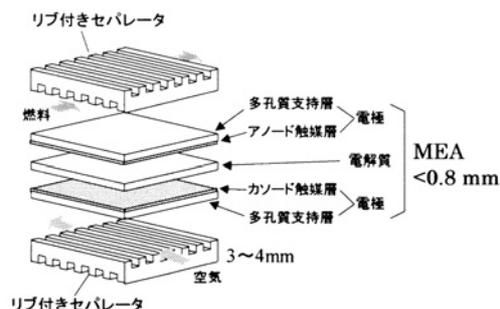


図3 リブ付きセパレータを用いたPEFCの積層

3 PEFCの変換効率

PEFCはどのくらいの変換効率が期待できるのだろうか？ セル電圧 E での電圧効率 ϵ_v は(4)式で計算される。

$$\epsilon_v = -nFE / \Delta H \dots \dots \dots (4)$$

F はファラデー定数 ($96,500\text{C mol}^{-1}$)、 n は反応電子数で水素1モルあたり $n=2$ となる((1)式参照)。便宜的に 25°C での水素燃焼標準エンタルピー $\Delta H^\circ = -241.8\text{kJ mol}^{-1}$ (生成する水が気体である場合の値、LHV: Lower Heat Value と呼ばれる)を分母にとり、例えば、 $E=0.7\text{V}$ を代入すると $\epsilon_v=56\%$ と計算できる。この値は燃料利用率(電流による消費速度/供給速度)が100%での効率である。電池出口付近での燃料欠乏を防ぐため、80%の燃料利用率で運転すると、電池本体でのエネルギー変換効率は45%となる。発電に使われなかった排出燃料は燃料改質反応に必要な熱を供給するためにも用いられるので、全てが無駄になるわけではない。しかし、現状では改質反応効率は約90%であり、コンプレッサー、電圧制御器(インバータ)などでの損失分を減じると、燃料電池駆動EVの最大変換効率は約40%と見積もられている。これはガソリンエンジンの約2.6倍、ハイブリッド車の約1.3倍である。家庭などへの定置用では廃熱回収(温水利用)による利得分のため、これよりも総合変換効率は高くなる。

PEFCから電流を取り出すと、セル電圧(効率)が低下する。その原因は、構成部材(高分子電解質膜、電極、セパレータ)のオーム抵抗損と電極での分極(過電圧)損である。電流密度(面積当たりの電流)を低くすれば、効率は高いが所用出力を得るための電池サイズが大きくなりコストも高くなる。高効率発電のためには、合理的な燃料利用率と電流密度での高いセル電圧が必要である。次の章では各構成材料の現状と高性能化の取り組みを述べる。

4 PEFC構成材料

4.1 高分子電解質膜(PEM)

PEMとしては、スルホン酸基($-\text{SO}_3\text{H}$)を有するフッ素樹脂系イオン交換体(PFSA)、例えばNafion、Gore、Flemion、Aciplex膜等が主に用いられている。イオン交換当量あたりの膜重量(EW値)は、膜の種類によっても異なるが、約1,000(g/当量)程度である。スルホン酸基1モルあたり約10~14モルの水を吸水し、約 0.1S cm^{-1} の高いプロトン導電率を示す。PEFC実用化には、低コストで高プロトン導電率PEMの開発が重要課題である。フッ素樹脂系膜は 100°C 以下のPEFC作動条件下で安定である反面、価格が高いという欠点がある。最近、主鎖部のみをフッ素化したスチレン系低コスト膜(Ballard Advanced Technology社)や、新型芳香族炭化水素系膜(Aventis社)³⁾が開発され、低コスト化の可能性が示された。他方、膜の機械的強度を向上させ、かつ含水率変化による寸法変化を小さく抑えるために、テフロン多孔体にPFSAを充填した補強膜(例えばGore膜)も開発されている。

Nafion等のPEMは湿潤状態でのみ高いプロトン導電性を示すため、膜への水分供給が必要である。そこで、水素や空気の反応ガスをあらかじめ加湿して電池に供給する外部間接加湿法が採用されている。しかし、コンパクト化の障害となるばかりでなく、速やかなスタートアップや負荷変動にも即応できず、重負荷時に水分が過剰に供給されて特性低下をきたす欠点がある。よって、高性能PEFCの実現には電解質膜の適正な水分管理手法の確立が重要な課題となっている。また、膜抵抗を低減し、かつ水分の分布を一様にするためには薄膜化が有効であるが、膜を薄くすると水素と酸素のガスクロスオーバーが増加して、燃料損失と性能低下が避けられない。したがって、このクロスオーバーの抑制も重要課題である。

筆者らは膜中の水分管理とガスクロスオーバーの問題を同時に解決できる新しい自己加湿型電解質膜を開発した^{4,6)}。図4に示すように、膜中に極微量のPt超微粒子触媒と酸化物(TiO_2 、 SiO_2)超微粒子を高分散させている。クロスオーバーしてくる H_2 と O_2 を逆用してPt触媒上で水を生成させ、その生成水を酸化物超微粒子に吸着保水させることによって膜を内部から加湿して含水率を高く保つものである。Pt- TiO_2 分散膜を電解質に用いると、完全外部無加湿の状態でも、安定で高性能な電池運転が可能となった。

また、Pt分散膜をメタノール直接型燃料電池に適用して、カソードへのメタノールクロスオーバーを抑制することによって、カソード電位を高く保つことができた⁷⁾。

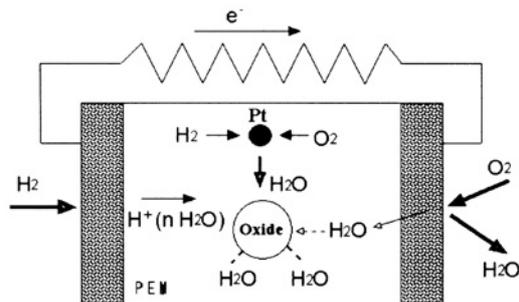


図4 自己加湿型Pt-酸化水素分散電解質膜

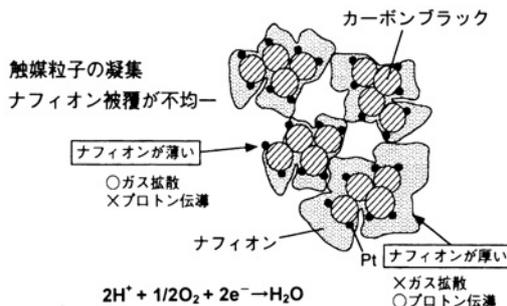


図5 PEFCカソード触媒層構造

これらの電解質膜の概念は、Nafion以外の新型PEMにも容易に適用できるため、電気自動車用や携帯機器用PEFC実用化の重要課題に大きく貢献すると思われる。

4.2 電極触媒と電極構造

Pt使用量を減らすために、さらに高性能な電極触媒や触媒層構造が検討されている。

4.2.1 カソード触媒

作動温度が低いPEFCでは、カソード過電圧が大きく、電池効率ロス全体の約80%を占める。従来の単体Pt触媒は酸素還元(反応式(2))活性が低いため多量の触媒使用が必要であり、新しい高性能カソード触媒の開発が必要不可欠である。渡辺らは、組成と結晶構造と作用面積が良く規定された数種類のPt系合金電極をスパッタ法により調製し、回転電極法により反応物質移動を制御した条件下で酸素還元特性を試験した。その結果、Pt-Ni、Pt-Co、Pt-Fe合金が最適組成では単体Ptの10~20倍も高い活性を示すことを見出した⁸⁻¹⁰⁾。実用高分散合金触媒として使用した場合の電極活性と安定性がクリアされれば、極めて有望な材料であると考えられる。

電極触媒を有効に機能させるには、触媒層構造設計が重要である。図5に示すように、PEFCでは有効反応面積を大きく(触媒利用率を高く)するために、Pt電極触媒を高分散したカーボンブラック(CB)に電解質ネットワーク(H⁺の移動経路)としてNafion等のionomer(イオン導電性高分子)を混合している。ionomer被覆が厚いとH⁺導電性は高くなるが、ガス拡散が遅くなる。逆に、被覆が薄いと、ガス拡散速度が高くて、H⁺導電性が低くなる。この二律背反に折り合いを付けるionomer被覆厚さの最適化が検討されている¹¹⁾。

4.2.2 アノード触媒

現在、RMFC用耐CO被毒性アノード触媒としてPt-Ru合金が使用され始めているが、Ruの資源量は少ない。最近、

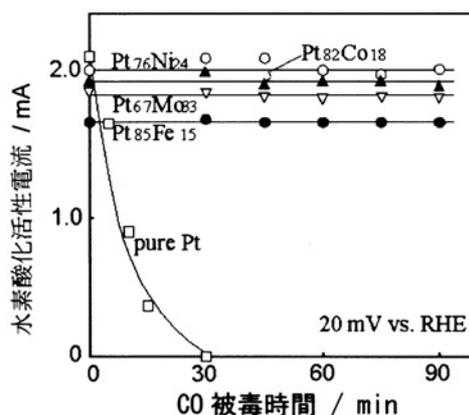


図6 水素酸化活性電流の時間変化
100ppmCO/H₂飽和0.1M HClO₄中26°C

渡辺らは、組成と結晶構造と作用面積が良く規定された40種以上の合金電極について100ppmCO存在下でのH₂酸化活性を検討した。そして、Pt-RuのほかにPt-Fe、Pt-Ni、Pt-Co、Pt-Moの4種の合金が著しく高い耐CO被毒性を持つことを新たに見出した(図6)¹²⁾。これらの耐CO被毒合金ではCO平衡被覆率が低く抑えられ、水素を酸化するフリーサイトが充分あるため、CO存在下でも高い水素酸化活性が維持できることを見出された。X線光電子スペクトルならびにin-situ FTIR解析により、この低CO平衡被覆率は、合金化による表面電子状態の変化に起因することがわかってきた¹³⁻¹⁶⁾。

4.3 セパレータ

PEFCのセパレータ(バイポーラプレート)には、電池を積層化する機能(電子導電性)に加え、反応ガスを電極に効率よく供給し、なおかつPEMの効率的な加湿や除湿が行える機能が必要である(図3参照)。現在は、発泡グラファイトにガス供給路をプレス加工したセパレータが用いられつつある。他方、薄い金属板をプレス加工して両面にガス供給溝をつける方法も試みられた。しかし、セパレータから微量溶出する金属イオンがPEMを汚染してH⁺導電率が著しく低下することがわかってきた。

表面処理しないSUS316シートは、空気および水素雰囲気ともに、pH3以下ではかなり腐食する¹⁷⁾。もし、表面処理をしないまま用いるならば、セパレータに接触する水は中性でなければならず、セパレータに高電位がかからないようにセルを設計する必要がある。最近、Siemens社では、ある種のステンレスシートをセパレータに用いた7kW PEFCが3,500時間以上安定に運転できたことを報告している¹⁸⁾。安価なセパレータ開発に拍車がかかる可能性がある。

4.4 PEFC用改質燃料ガス中の一酸化炭素の選択

酸化除去触媒

メタノールなどの液体燃料を改質[改質反応+シフト反応]したガス中にはCOが約1%含まれる。先に述べたように、この改質燃料ガスをPEFCに直接供給すると、単味Ptアノード触媒がCOにより被毒され、作動不能となる。また、耐CO被毒性アノード触媒を用いる場合でも、低CO濃度の方が高い性能が得られる。このため、CO含有率を10ppm以下まで低減できるコンパクトかつ負荷追従性の良好な改質器・変成器の開発が必要である。

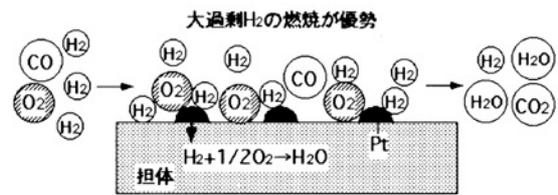
水素中にわずかに含まれるCOを除去する方法として、燃料に必要最少量の酸素を混合してCOのみを触媒上で選択酸化する方法がある。これまでに、白金をアルミナに担持した触媒 (Pt/Al₂O₃) を用い、改質ガス中のCOを選択酸化させるため、酸素を数%混入する方法が提案されている。しかし、この方法では、図7Aに模式的に示すように、数%もの水素が酸化浪費されるとともに、酸素が欠乏した場合には逆シフト反応 (5) 式やメタン化反応 (6) 式も起こる。



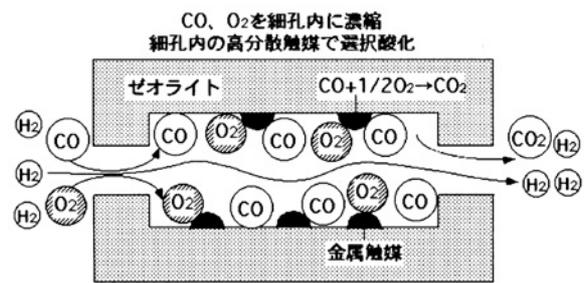
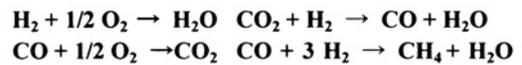
CH₄はアノード触媒を被毒しないが、その生成自体が水素の浪費であり、CH₄の排出は温室効果を増大させるので避けなければならない。

他方、筆者らは図7Bに模式的に示すように、ゼオライトを担体に用いて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¹⁹⁾。これまでに、Pt超微粒子触媒を担持したゼオライト細孔が選択的の反応場としてうまく機能している事、ならびに、モルデナイト担体を用いると選択性、酸化活性ともに高くなる事を明らかにした²⁰⁾。

結果の一例を表2に示す²⁰⁻²³⁾。比較実験として検討した従来のPt/Al₂O₃では、COの選択酸化性O₂(CO)は約50%で、水素をかなり浪費している。これに対し、反応温度200℃でPt担持モルデナイト (Pt/M) は、CO転化率、選択酸化性と



(A) 一般の白金担持アルミナ触媒



(B) 新構想ゼオライト触媒



図7 改質ガス中のCO選択酸化除去触媒

表2 各種触媒のCO酸化除去特性

触媒	CO転化率(%)	O ₂ 転化率(%)	O ₂ (CO) (%)
200℃			
Pt/Al ₂ O ₃ ^{a)}	51.0	100.0	51.0
Pt/M ^{a)}	79.2	91.6	86.5
Ru/M	100.0	100.0	100.0
Pt-Ru/M	80.4	100.0	80.4
150℃			
Pt/M ^{a)}	7.0	9.8	71.4
Ru/M	57.0	58.0	98.7
Pt-Ru/M	89.7	100.0	89.7
Pt-Fe/M	99.6	100.0	99.6

ガス流速 50cm³/min, CO 1%, O₂ 0.5%, H₂ balance
触媒量 a) 0.1 g, それ以外は 0.025 g

$$\text{O}_2(\text{CO}) = \frac{\text{CO酸化に用いられた酸素量}}{\text{全酸素消費量}} \times 100\%$$

もに優れた性能を示している。Ptに替えてRuを担持すると (Ru/M)、ほとんど量論比の酸素添加で、20ppm以下までCOを除去できた。Pt/M、Ru/Mでの反応温度を150℃まで下げると、O₂(CO)は高いままであるが、CO転化率とO₂転化率は著しく低下した。単味金属に替えて、Pt-RuやPt-Fe合金触媒を担持すると、酸化反応活性が格段に向上し、特にPt-Fe/Mでは100℃でもCO転化率が100%に近い画期

的な結果を得た。これらはPEFC用燃料前処理触媒としてきわめて有望である。

5 さらに高性能なPEFC開発の課題

PEFCをさらに高性能化するには、新規材料の開発とそれを有効に機能させる総合工学が極めて重要である。

例えば、電池廃熱の有効利用を含めた総合エネルギー変換効率の向上を狙うならば、PEFCの運転温度を現状の約80℃から150～200℃の高温にすることが望ましい。これにより、アノード触媒のCO被毒問題が低減されるとともに、アノード及びカソード触媒活性が大幅に増大する。しかしそれには、耐熱性に優れ、反応物クロスオーバーの少ない新しい電解質膜の開発(有機化学、高分子化学)が必要条件となる。もし、低い運転温度が望ましい携帯機器などにPEFCを使う場合には、小型で効率の良い熱交換(冷却)技術が必要である。薄型セパレータへの圧力損失が低い効率的なガス供給溝の微細加工は、化学工学、機械工学の領域である。

燃料電池はサイズのいかに問わず、一つのプラントである。電気化学(物理化学)のほかに、材料科学、触媒化学、有機化学、高分子化学、化学工学、機械工学、電気・電子工学、システム情報工学などが密接に連係した「燃料電池工学」によって、初めて高性能燃料電池実現へ向けて大きく前進するであろう。

参考文献

- 1) 渡辺政廣：化学と工業，50 (1997) 9，1307.
- 2) J. Carrette, K. A. Friedrich and U. Stimming：Fuel Cells, 1 (2001), 5.
- 3) G. Frank, T. Soczka-Guth, J. Baurmeister, J. Pawlik and R. Knauf：Proc. 2nd Intern. Fuel Cell Workshop, (1998), 45.
- 4) M. Watanabe, H. Uchida, Y. Seki, M. Emori and P. Stonehart：J. Electrochem. Soc., 143 (1996), 3847.
- 5) M. Watanabe, H. Uchida and M. Emori：ibid., 145 (1998), 1137.
- 6) M. Watanabe, H. Uchida and M. Emori：J. Phys. Chem. B, 102 (1998), 3129.
- 7) H. Uchida, Y. Mizuno and M. Watanabe：Chem. Lett., (2000), 1268.
- 8) T. Toda, H. Igarashi and M. Watanabe：J. Electrochem. Soc., 145 (1998), 4185.
- 9) T. Toda, H. Igarashi and M. Watanabe：J. Electroanal. Chem., 460 (1999), 258.
- 10) T. Toda, H. Igarashi, H. Uchida and M. Watanabe：J. Electrochem. Soc., 146 (1999), 3750.
- 11) M. Uchida, Y. Fukuoka, Y. Sugawara, H. Ohara and A. Ohta：J. Electrochem. Soc., 145 (1998), 3708.
- 12) M. Watanabe, H. Igarashi and T. Fujino：Electrochemistry, 67 (1999), 1194.
- 13) Y. Zhu, H. Uchida and M. Watanabe：Langmuir, 15 (1999), 8757.
- 14) Y. Zhu, H. Uchida and M. Watanabe：J. Phys. Chem. B, 104 (2000), 1762.
- 15) M. Watanabe, Y. Zhu, H. Igarashi and H. Uchida：Electrochemistry., 68 (2000), 244.
- 16) H. Igarashi, T. Fujino, Y. Zhu, H. Uchida and M. Watanabe, Phys. Chem. Chem. Phys., 3 (2001), 306.
- 17) S. Gottesfeld：Proc. 2nd Intern. Fuel Cell Workshop, (1998), 35.
- 18) M. Waidhas, H. Landes and R. V. Helmolt：Intern. Symp. New Battery Technol. for EV Applications (第39回電池討論会), (1998), 47.
- 19) M. Watanabe, H. Uchida, H. Igarashi and M. Suzuki：Chem. Lett., (1995), 21.
- 20) H. Igarashi, H. Uchida, M. Suzuki, Y. Sasaki and M. Watanabe：Appl. Catal. A., 159 (1997), 159.
- 21) 五十嵐寛, 五味紀子, 渡辺政廣：電気化学会第66回大会, (1999), 377.
- 22) H. Igarashi, H. Uchida and M. Watanabe：Chem. Lett., (2000), 1262.
- 23) H. Igarashi, H. Uchida and M. Watanabe：Studies in Surface and Catalysis, 132 (2001), 953.

(2001年10月2日受付)