

1. 緒言

燃料電池は「電池」と呼ばれているが、発電装置の一種と考えるのが適切である。燃料電池は「水の電気分解」の逆の原理で発電を行う。水を電気分解すると水素と酸素が生じるが、燃料電池は逆に水素と酸素を反応させ、電気を得る。

水素を燃料とする燃料電池は、水だけが発電の際に生じる。そのため、二酸化炭素や大気汚染の原因となる窒素酸化物が生じない。しかし、現状では化石燃料を改質したり、火力発電所等で発電された電気をを用いて電気分解することにより水素ガスを得ているため、水素ガスといえども二酸化炭素と無縁ではない。そのため水素源をどのようにするかが今後の課題となっている。このような課題も残されてはいるが、従来の燃料使用法と比べエネルギー変換効率が高いことは大きな利点である。また、反応の際に生じる熱を利用することもできるため、総合効率も高い。これらの利点を活かして、給湯及び発電ができる家庭用コージェネレーションシステムとして、各社から販売が開始されたところである。国の見通しでは、2030年までに250万台の普及が見込まれるとされている。

現在では、表 1-1 に示すような種々のタイプの燃料電池が開発されてきている。これらは主に導電イオンの違いによって大別され、プロトン(H⁺)、水酸化物イオン(OH⁻)、炭酸イオン(CO₃²⁻)ならびに酸化イオン(O²⁻)の4種類がある。また、燃料の種類によって電極触媒が異なり、例えば固体高分子形燃料電池においては、水素が燃料の場合は白金触媒が主に使われるが、アルコールを燃料とする場合は白金ルテニウムや白金スズが主に用いられる。また電極触媒については、既存のものよりも高活性な触媒の開発を目指して開発が盛んに行われているところでもあり、種々の二元合金あるいは三元合金系の触媒が報告されている。また、貴金属は、高価で資源量が少ないため、貴金属代替触媒の開発が盛んに試みられており、熱処理錯体触媒や第一遷移金属合金やカーボンアロイ等が報告されている。

表 1-1 Types of fuel cells¹⁾

| 燃料電池の種類 | アルカリ形 (AFC) | 固体高分子電解質形 (PEFC) | リン酸形 (PAFC) | 溶融塩形 (MCFC) | 固体酸化物形 (SOFC) |
|---------|---|-------------------------|---------------------------------------|---|---|
| 作動温度 | 5-240℃ | 60-80℃ | 160-210℃ | 600-700℃ | 900-1000℃ |
| 電解質 | KOH 陰イオン交換膜 | 陽イオン交換膜 | 高濃度 H ₃ PO ₄ | Li ₂ CO ₃ K ₂ CO ₃ | ZrO ₂ (Y ₂ O ₃) |
| 負極燃料 | 純粋な H ₂ (不含 CO ₂) | H ₂ アルコール | H ₂ | H ₂ , CO | H ₂ , CO |
| 正極燃料 | 純粋な O ₂ (不含 CO ₃) | 空気 | 空気 | 空気 | 空気 |
| 電荷担体 | OH ⁻ | H ⁺ | H ⁺ | CO ₃ ²⁻ | O ²⁻ |
| 発電効率 | 50-60% | 35-40% | 40-45% | 45-60% | 50-65% |
| 主な用途 | 宇宙船等特殊用途 | 分配配置型 可搬用・輸送用電源 | オンサイト型 分散配置型 | 大容量火力代替型 | 大容量火力代替型 |

固体高分子形燃料電池(PEFC)は主に電解質にプロトン導電能を有する固体高分子材料を用いる燃料電池である。2009 年度に市販された家庭用コージェネレーションシステムもこのタイプの燃料電池である。このタイプの電池に用いられる代表的な電解質はデュポン社が開発した全フッ素化型でスルホン酸基末端を有する強酸性の Nafion[®]である。全フッ素化することにより、耐酸化性能に優れ、寿命が長いという特徴を有している。プロトン導電能は室温で約 0.1Scm^{-1} 程であり、水分量に大きく影響を受ける。そのため作動温度は 100°C 以下であり、起動時間が短い、材料の選択の幅が広い、起動性・運転操作性に優れる等の長所がある。作動原理の模式図を図 1.1 に示す。セル内では、まずアノードに供給された水素がアノード極触媒上でプロトン化し、電解質膜中を拡散してカソードに向かう。このとき放出された電子は外部回路を通りカソードへ向かう。その後、カソード極触媒上でプロトンと供給された酸素が反応し水となる。水素のイオン化によって生じた電子は、外部回路を通過してカソードに移動する。電子が外部回路を通過して電極間を移動することで、電気を取り出すことが可能となる。固体高分子電解質を正極と負極で挟んだものを膜電極接合体(MEA: Membrane Electrode Assembly)と呼び、図 1.2 のような構造を有する(図ではわかりやすくするために触媒微粒子を拡大して描いている)。ここには、高分子電解質との境界面に白金等のレアメタル微粒子が存在する。現在のところ固体高分子電解質は、燃料が水素の場合 Nafion[®]に代表されるスルホン酸末端を有する全フッ素化型のものが用いられている(図 1.3)。この末端のスルホン酸基の酸解離定数 pK_a は 0 に近く、そのため陰イオン透過性が極めて低い。これは、後述の化学的手法によるレアメタル回収の際に非常に問題となる点である。また、燃焼法によるリサイクルの場合も、排気ガスが強酸性となる原因ともな

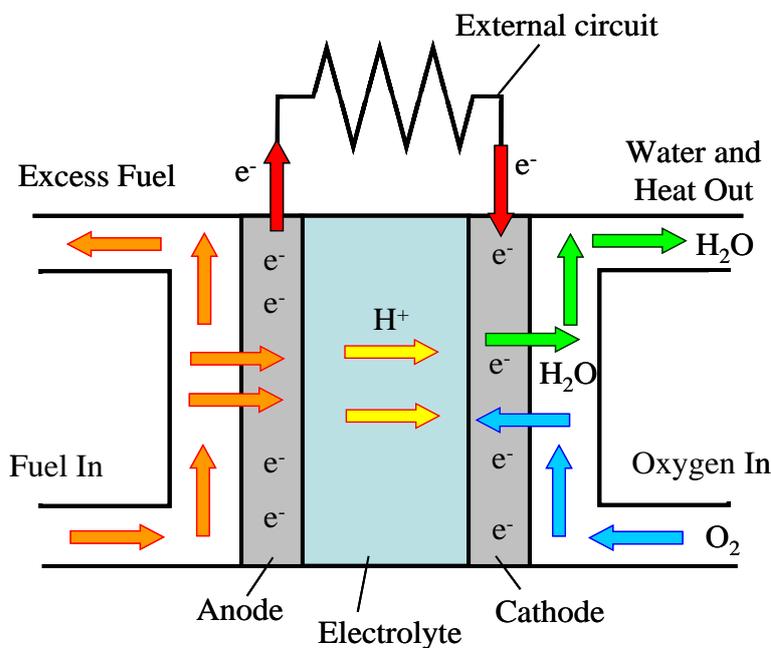


図 1.1 Scheme of a proton exchange fuel cell (example PEFC or PAFC)⁵⁾.

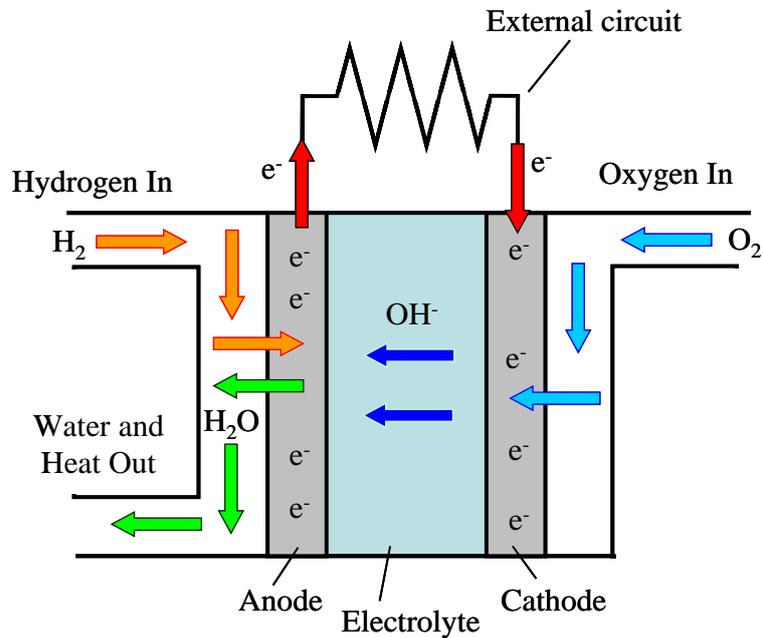


図 1.4 Scheme of an alkaline fuel cell.

アルカリ燃料電池は、電解質としてアルカリ水溶液を用いる燃料電池である。作動原理の模式図を図 1-4 に示す。近年、陰イオン交換膜の開発が進んだことにより、アルカリ水溶液の代わりに固体電解質も使用されはじめています。電解質がアルカリ性であることから、電極触媒として貴金属だけでなく、卑金属触媒(代表例としてはニッケル酸化物)が利用可能であり、比較的安価に作製ができることが特徴である。また、燃料、酸化剤に二酸化炭素が含まれると炭酸塩が生成し電解質の劣化が起きるため、空気を直接酸化剤として用いることができないとされていたが、特に固体電解質を使用すると二酸化炭素は電解質中で一定濃度に達した後、発電と共に系外に放出され、それ以上蓄積しない事が近年明らかとなったことから、再び注目され始めている。