

産学イノベーション加速事業【先端計測分析技術・機器開発】に  
開発を期待する技術・機器又は開発領域案

## 燃料電池

横浜国立大学大学院 工学研究院

太田 健一郎

平成22年11月24日

# 発表内容

1. 燃料電池の原理
2. 燃料電池の開発状況
3. 今後の燃料電池開発に要求される計測技術

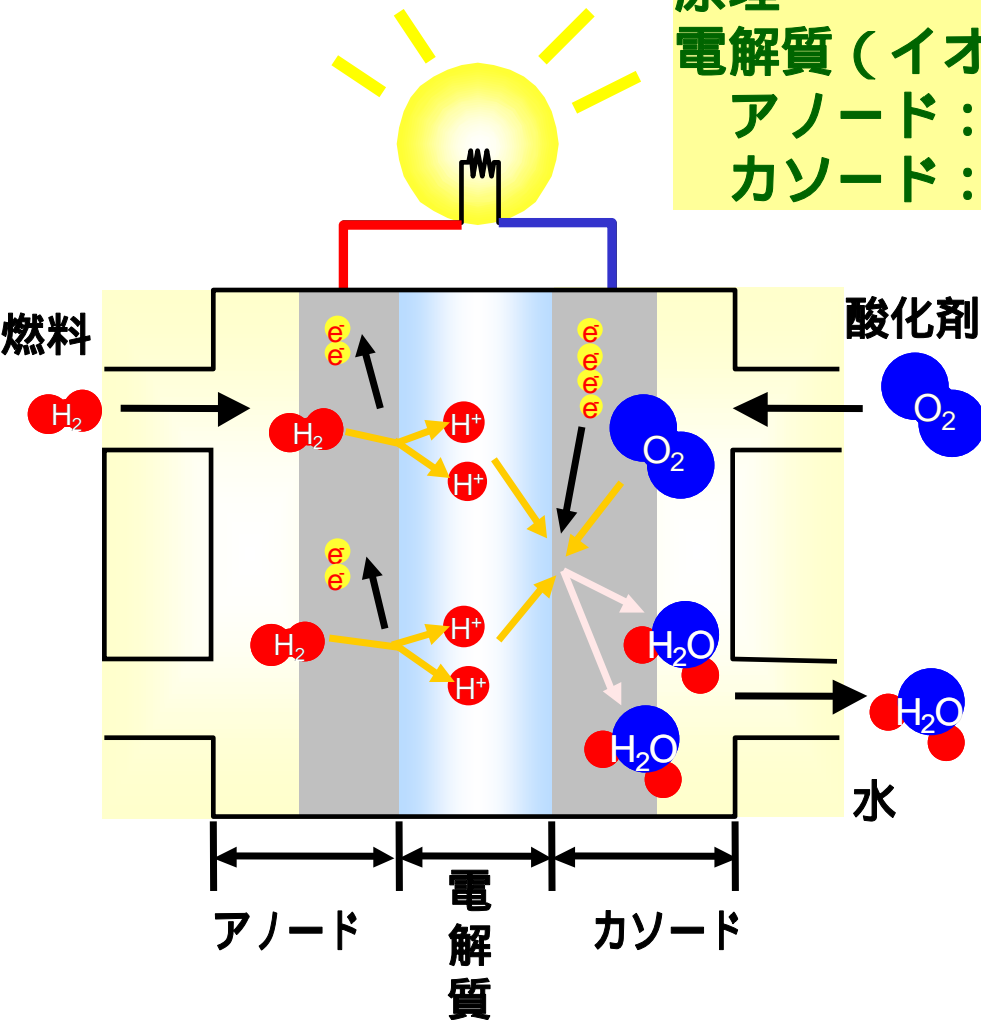
# 燃料電池の原理

## 原理

電解質（イオン伝導） / 電極（電子伝導）界面反応

アノード：燃料の酸化反応（脱電子反応）

カソード：酸素の還元反応（受電子反応）



## 特徴

1. 単セルで1V以下の直流電源  
出力に比例した  
燃料、酸化剤の反応
2. 低温で高い理論効率
3. 小型で効率低下無し  
スケールメリット無し
4. 環境に優しい  
NOx無し、騒音・振動無し
5. 二次元反応装置  
大きく、重たい

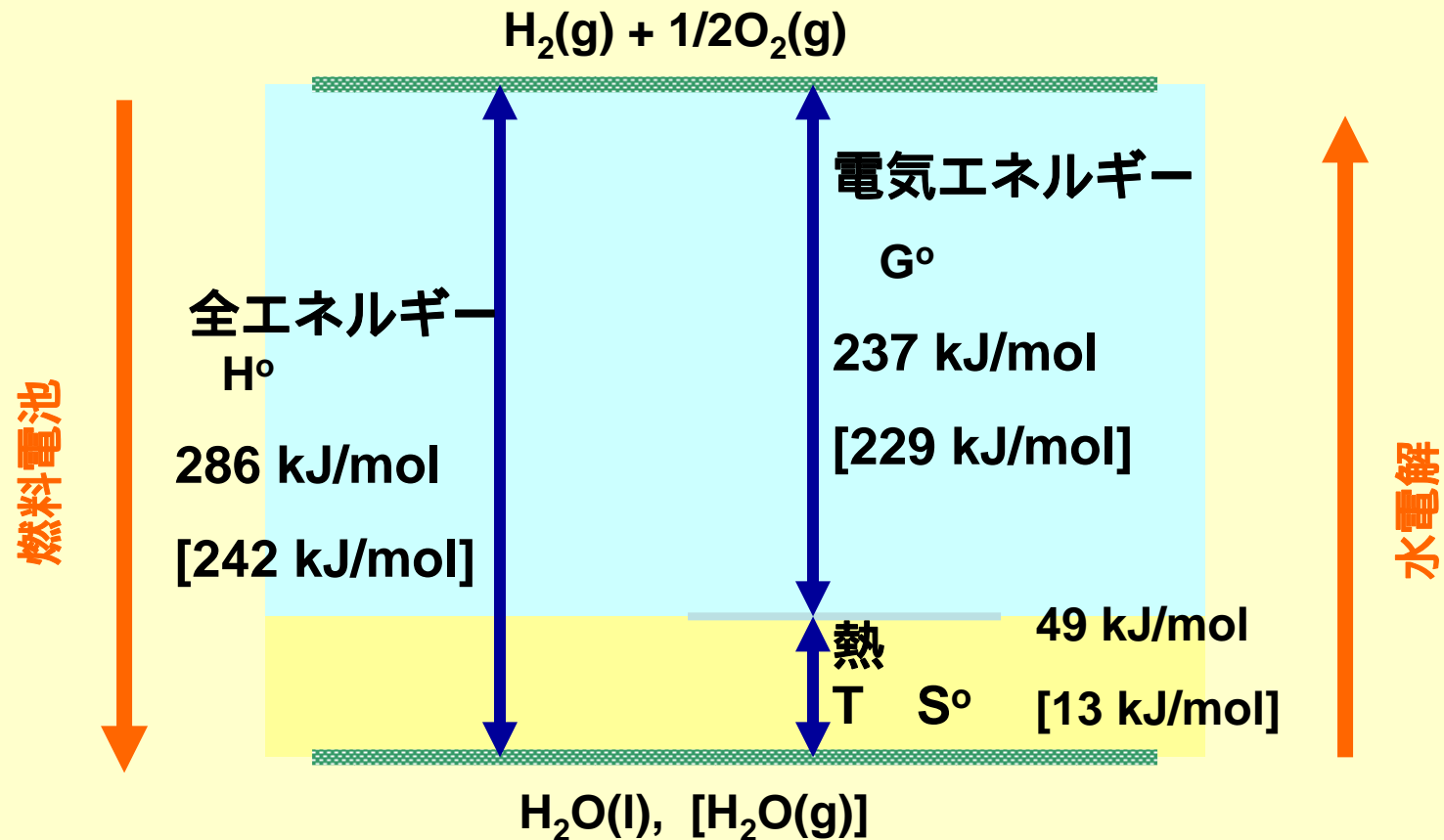
高出力

高電流密度

高い電極反応速度

界面反応の把握

# 燃料電池から得られる理論エネルギー



水生成反応のエネルギー変化(25°C)

- ・室温で83%と高い発電効率      現状では50%以下      改善の余地大
- ・発熱反応      原理からは高温不利な反応

# 各種燃料の酸化反応・理論起電力・理論効率(25)

| 燃料    | 反応                                                                |                                                          | 熱        | 電気       | 電圧   | 効率  |
|-------|-------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|----------|----------|------|-----|
|       |                                                                   |                                                          | (kJ/mol) | (kJ/mol) | (V)  | (%) |
| 水素    | $\text{H}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$                  | $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$                           | -286     | -237     | 1.23 | 83  |
| メタン   | $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g})$                   | $\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  | -890     | -817     | 1.06 | 92  |
| 一酸化炭素 | $\text{CO}(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$                   | $\text{CO}_2(\text{g})$                                  | -283     | -257     | 1.33 | 91  |
| 炭素    | $\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g})$                       | $\text{CO}_2(\text{g})$                                  | -394     | -394     | 1.02 | 100 |
| メタノール | $\text{CH}_3\text{OH}(\text{l}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$        | $\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  | -727     | -703     | 1.21 | 97  |
| エタノール | $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l}) + 3\text{O}_2(\text{g})$ | $2\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ | -1367    | -1325    | 1.18 | 96  |
| ヒドラジン | $\text{N}_2\text{H}_4(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$           | $\text{N}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$   | -622     | -623     | 1.61 | 100 |

- ・多くの燃料が理論的に燃料電池の燃料となる。
- ・しかし、室温では反応速度 水素 >> メタノール > エタノール

# 発表内容

1. 燃料電池の原理

**2. 燃料電池の開発状況**

3. 今後の燃料電池開発に要求される計測技術

# 燃料電池の種類と特徴

- 1) リン酸形 ( P A F C )  
熱併給、商用化(50 kW ~ 200 kW)  
最も長い開発の歴史
- 2) 熔融炭酸塩形 ( M C F C )  
高温型(650 )、高効率、大型据置  
世界中で最も設置容量が大きい
- 3) 固体酸化物形 ( S O F C )  
超高温形(800 ~ 1000 )、高出力
- 4) 固体高分子形 ( P E F C )  
常温、高出力、移動用  
定置型分散電源、小型携帯用、自動車用
- 5) アルカリ形 ( A F C )  
常温、純水素-純酸素、宇宙用
- 6) 直接形メタノール ( D M F C )  
改質器無し、低効率、超小型用
- 7) ヒドラジン燃料電池  
常温、特殊用途

# 実用販売されたDMFC

## Outline of Specifications



|                                          |                                                                           |
|------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|
| Dynario™(DMFC)                           |                                                                           |
| Fuel Cell Type                           | Direct Methanol Fuel Cell                                                 |
| Fuel Cell Type                           | Highly-concentrated methanol(through dedicated cartridge)                 |
| Output (1)                               | DC5V-400mA                                                                |
| External dimensions                      | Approx.W150 x D21 x H74.5 mm(when rotary stand is housed)                 |
| Weight                                   | Approx.280g (whithout fuel)                                               |
| Fuel tank capacity                       | 14ml                                                                      |
| Operating temperature and humidity range | From 10 to 35 degrees C;from 30 to 90% relative humidity(no condensation) |
| Input                                    | DC 5V 500mA                                                               |
|                                          |                                                                           |
| Fuel Cartridge                           |                                                                           |
| Content                                  | Hygly-concentrated methanol                                               |
| Outside dimension                        | W62 x D29.1 x H122mm                                                      |
| Weight                                   | Approx.92g                                                                |
| Capacity                                 | 50ml                                                                      |

(1) Maximam perfomance in hybrid operasion using an integrated lithium-ion battery

[http://www.toshiba.co.jp/about/press/2009\\_10/pr\\_j2201.htm](http://www.toshiba.co.jp/about/press/2009_10/pr_j2201.htm)

- ・携帯電話充電用として実用を実証
- ・しかし、低い出力、低いエネルギー効率、高コスト



# 我が家の燃料電池: 1 kW PEFC

(2005.7.09 - )



1 kW home cogeneration system

3000 units are operating.

2009年度から販売開始

Capacity

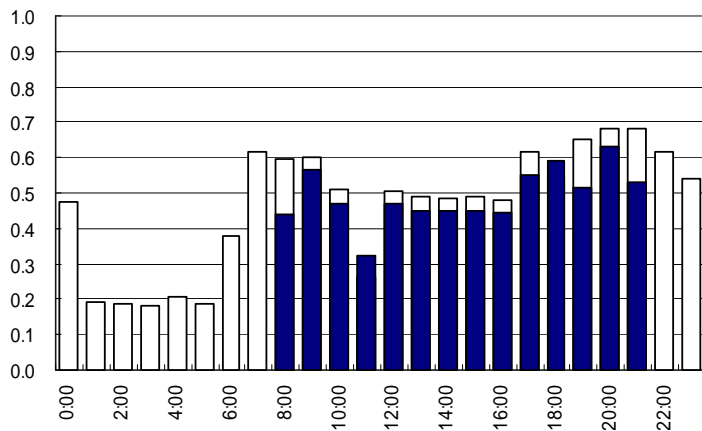
1 kW

Hot water (60°C, 200 L)

Daily Start and Stop

without N<sub>2</sub> purge

(Hot water oriented mode)



| Month     | CO <sub>2</sub> Reduction<br>kg-CO <sub>2</sub> | CO <sub>2</sub> Reduction<br>% |
|-----------|-------------------------------------------------|--------------------------------|
| Jan. 2006 | 17.5                                            | 11.5                           |
| Feb. 2006 | 38.3                                            | 21.6                           |
| Mar. 2006 | 41.8                                            | 21.9                           |

- ・高いエネルギー効率(CO<sub>2</sub>削減率)を実証
- ・耐久性はあるが、高コスト

# 日本の燃料電池車

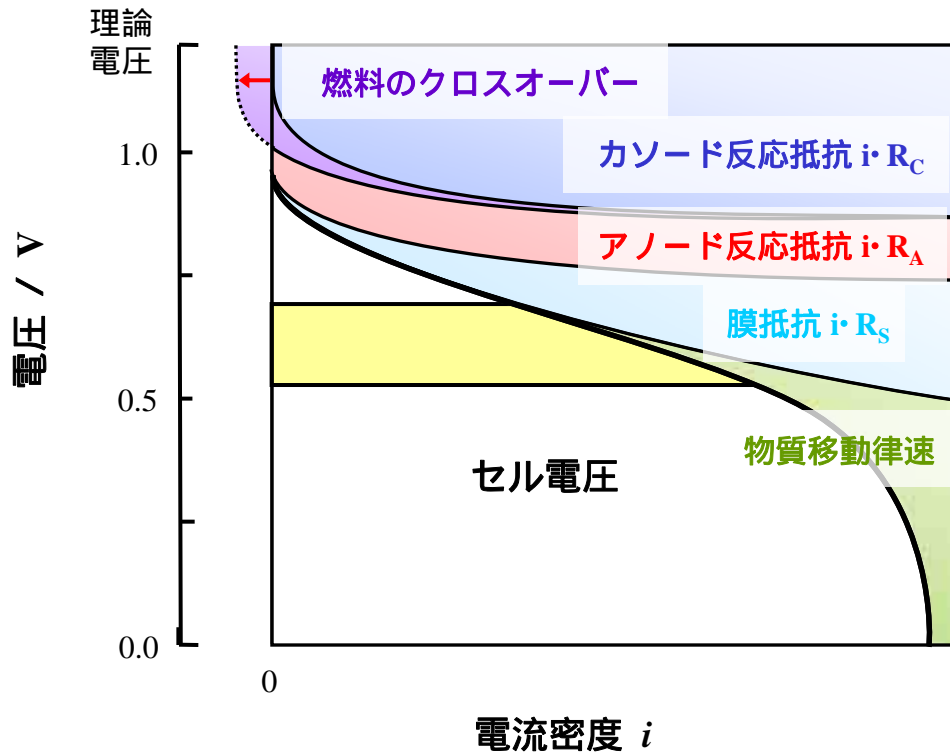


Compressed H<sub>2</sub> gas (35 – 70 MPa)  
Driving Range > 500 km  
Life > 10 years (5000 h)  
Cold start at - 30°C

Real commercialization will start in 2015.  
A significant cost reduction is needed.



- ・高効率で航続距離、耐久性は実用乗用車としての性能を確保している。
- ・2015年より実用化開始 高コスト、水素インフラの整備が問題。



固体高分子形燃料電池の電流 - 電圧特性

## 燃料電池の電圧損失

1. 酸素極反応抵抗 (カソード反応)
2. 膜抵抗
3. 燃料極反応抵抗 (アノード反応)  
アルコールでは大
4. 物質移動抵抗

➔ これらの抵抗削減で効率向上

# 横浜国大における脱貴金属カソード触媒の開発

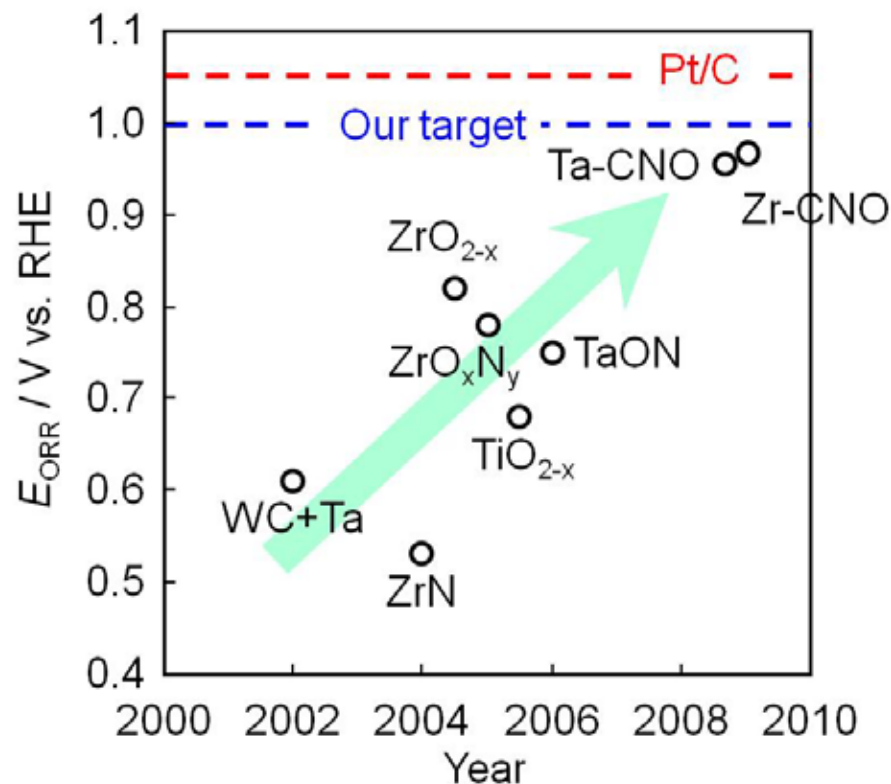
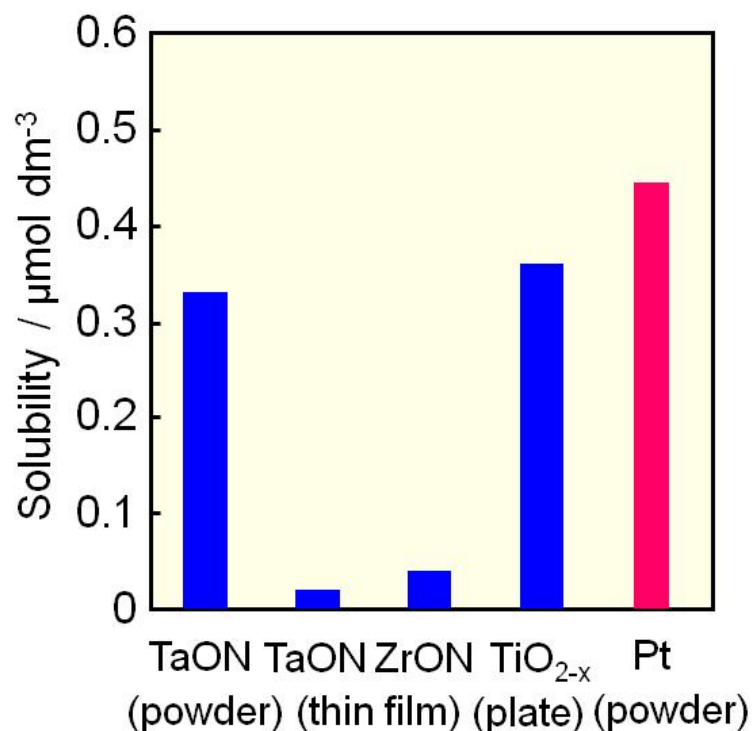


Fig. Solubility of cathode catalysts in 0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  at 30°C under atmospheric condition.

図 横浜国大におけるカソード触媒の機能向上

固体高分子形燃料電池に向けた  
耐久性をベースにした脱貴金属(脱白金)カソード触媒の開発

# これからの燃料電池開発研究への展望

1. 燃料電池はこれからの低炭素化、クリーンエネルギー社会を支える基盤技術になり得る。
2. 現在では我が国燃料電池技術は世界でトップである。  
機能、耐久性に関して実用化が始まった。(第1世代)  
高いコストの克服が当面の課題  
より高機能も理論的に期待できる
3. 多くの基盤材料技術が生かせるシステムである。

未来の日本の産業を支える分野になり得る。

主として材料の高度利用、新規材料の開発・評価に関連して、高度な計測技術、分析技術が必要となってくる。

# 発表内容

1 . 燃料電池の原理

2 . 燃料電池の開発状況

**3 . 今後の燃料電池開発に要求される計測技術**

# 産学イノベーション加速事業【先端計測分析技術・機器開発】に

## 開発を期待する技術・機器又は開発領域案 - 1

(開発技術・機器名又は開発領域名)

固体高分子電解質の酸-塩基評価装置

(概要)

固体高分子形燃料電池の電解質に使用されるイオン交換膜の酸性度を温度及び湿度の関数として計測する装置

(燃料電池の研究開発にとって期待される効果の例)

- イオン交換膜の物性が系統的に理解できる情報を測定できる。
- 燃料電池用電解質の耐久性や性能に及ぼす電解質の影響は膜のイオン交換容量、温度、湿度と性能や性能劣化の関係から定性的な理解がすすめられているが、系統的な評価指針が存在しないため、試行錯誤が続いている。この中で電極反応、物質移動に関係するプロトンの挙動、すなわちpHは考慮すべき基礎的パラメーターである。イオン交換膜の酸塩基について水溶液に対するpHメーターのような装置を開発することにより、学問的な進歩と燃料電池を含むイオン交換膜を使用する全ての分野の材料開発の加速が期待できる。

# 産学イノベーション加速事業【先端計測分析技術・機器開発】に

## 開発を期待する技術・機器又は開発領域案 - 2

(開発技術・機器名又は開発領域名)

燃料電池の電極触媒の電子状態その場測定

(概要)

燃料電池の電極触媒の水分子の吸着、さらには水素や酸素などの反応分子の吸着に伴う電子状態の変化を、電位制御可能な状態でその場計測するシステムを開発する。

(燃料電池の研究開発にとって期待される効果の例)

・電気化学システムの本質である電気二重層の役割を、電極触媒の電子状態の変化と対応付けて解明できる。電気化学界面を含まない熱化学触媒との本質的な違いが解明できる。電極触媒に固有の特徴を解明することにより、電極触媒として高活性な触媒開発の指針を得ることができ、新たな高活性触媒の開発が期待される。

・電気二重層の存在下での反応分子の吸着に伴う電子状態変化を計測することにより、反応機構の詳細の解明が進み、電極反応理論の進展も期待される。



# 産学イノベーション加速事業【先端計測分析技術・機器開発】に

## 開発を期待する技術・機器又は開発領域案 - 3

(開発技術・機器名又は開発領域名)

燃料電池における反応面積の評価法

(概要)

電極/電解質界面の電気二重層容量、水分子の状態変化などを利用して、燃料電池の触媒層において、電解質と接している多孔質あるいは複雑な形状の電極触媒の反応面積を評価するシステムを開発する。

(燃料電池の研究開発にとって期待される効果の例)

・燃料電池高機能化に向けて、最も注目すべきは電極触媒機能の向上であり、この評価に関しては電極反応の起こる実面積の評価が基盤である。目下のところ純白金の除くと、この面積の測定法が無く、材料間での機能比較が難しくなっている。燃料電池作動環境での実表面積を評価することにより、触媒と電解質の接す界面を定量的に求めることができ、触媒利用率の正確な見積もりが可能となる。触媒層の改良により高機能化を図ることができる。

## 産学イノベーション加速事業【先端計測分析技術・機器開発】に

### 開発を期待する技術・機器又は開発領域案 - 4

(開発技術・機器名又は開発領域名)

燃料電池における反応活性点の計測法

(概要)

燃料電池作動下において、触媒の最表面の電子状態変化や反応中間体のin situ 観測を行うことにより、実際に反応を起こしている反応活性点の計測システムを開発する。

(燃料電池の研究開発にとって期待される効果の例)

・酸化物触媒やカーボンアロイ触媒など、触媒表面のすべてがかならずしも触媒活性点ではない非白金(非金属)触媒の最表面における反応解析や触媒利用率の解析を行い、高活性触媒の開発に資する。

・非白金触媒に特化した触媒層設計の指針を得ることができ、触媒層の最適化が可能となり、出力の飛躍的向上、エネルギー効率の向上に直接結びつく。

# 産学イノベーション加速事業【先端計測分析技術・機器開発】に

## 開発を期待する技術・機器又は開発領域案 - 5

(開発技術・機器名又は開発領域名)

燃料電池の触媒層における電子伝導パスの可視化

(概要)

電子の移動に伴う微弱磁場変動などの物性変動を検出して、燃料電池発電時の触媒層内の電子伝導パスを可視化するシステムを開発する。

(燃料電池の研究開発にとって期待される効果の例)

・触媒層内の電子移動パスの解明により、触媒層内での触媒活性分布を測定し評価できる。それに基づき、触媒層の擬似三次元界面設計の指針を提供し、触媒層の高機能化を図る。

・酸化物系触媒など電子伝導性がやや低い触媒を用いた場合の、触媒層の高性能化を図る。更に、貴金属以外の電子伝導性が余り高くない物質を触媒として利用できる可能性が拡大するため、従来では省みられなかった材料の活用が可能となり、新規触媒の探索領域が拡大する。

# 産学イノベーション加速事業【先端計測分析技術・機器開発】に

## 開発を期待する技術・機器又は開発領域案 - 6

(開発技術・機器名又は開発領域名)

燃料電池における電極反応のリアルタイム解析

(概要)

短時間分割を可能とする高輝度放射光を用いて、燃料電池で進行する反応を追跡するシステムを開発する。(X線自由電子レーザー(XFEL)を用いたポンプ・プローブ法等を想定)XFELのナノサイズ化により触媒1粒子ごとの反応を追跡する。

(燃料電池の研究開発にとって期待される効果の例)

- ・フェムト～ピコ秒台のリアルタイム計測が可能になることにより、触媒反応のリアルな直接観測が実現できる。
- ・燃料電池触媒電極のリアルな動作状況を把握できる。そのことにより、触媒反応の高効率化を阻む問題を可視化できる。
- ・現在でもほとんど解明されていない反応機構の詳細が解明できる。その結果を踏まえて、理論起電力を発現する新規触媒の開発を図る。