

# 液体燃料を用いる貴金属フリー燃料電池車

田中裕久・朝澤浩一郎・山口進・藤村一郎

ダイハツ工業株式会社

〒520-2953 滋賀県蒲生郡竜王町山之上3000

## A Pt-free Liquid-feed Fuel Cell Vehicle

Hirohisa TANAKA, Koichiro ASAZAWA, Susumu YAMAGUCHI and Ichiro FUJIMURA

Daihatsu Motor Co., Ltd.

3000 Yamanoue, Ryuo, Gamo, Shiga 520-2593 Japan

For reduction of CO<sub>2</sub> in a transportation sector, the biggest problem is the sequestration of CO<sub>2</sub>, since it is emitted and diffused from a huge number of automobiles in spatial diversity. It will be one of the effective solutions to spread zero-CO<sub>2</sub> emission vehicles, such as EVs and FCVs, and to concentrate CO<sub>2</sub> on the energy supply side. The vision of our research-and-development “the CAFE project” for realization of the low carbon society is described here. Key technologies are: (1) Platinum-free anode/cathode catalysts. (2) Anion exchange membrane. (3) Electrochemical reaction of taking out an electron directly from the liquid fuel as a high energy density carrier. Especially, hydrazine hydrate (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O) is hopeful as a non-carbon liquid fuel. For the fuel supply infrastructure, it is expectable to use the existing 40,000 gas stations all over Japan practically by taking advantage of a liquid fuel. Many laboratories of universities, public research institutes, and private enterprises in and outside Japan are taking part in this CAFE project.

Keywords: fuel cell, precious metal free, anion exchange membrane, liquid fuel, vehicle

## 1. はじめに

燃料電池車の開発を担当して、「エンジンってなんて素晴らしい發明だろう」としみじみと感じ入る。内燃機関は機構・出力・信頼性・コスト全ての面で進化し続けており、それを受け入れている社会システムも含めて完成された姿だと実感するばかり。

では何故、燃料電池車を開発したいの？そのモチベーションは？われわれのこだわりは、世界中のどこでも作ることが出来るエネルギーである電気を使うこと、電気を運ぶ媒体としてエネルギー密度の高い液体燃料を利用すること、そして貴金属資源を使わないことである。研究開発の目指す姿について本稿で触れていきたい。

## 2. 研究の背景

### 2.1. 自動車の環境技術

これまで自動車の環境対策は 1970 年代のマスクー法以来、排出ガス中の有害成分の浄化が中心であり、二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)は直接の規制対象にはなっていない。ガソリン車では一酸化炭素(CO)、炭化水素(HC)、窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)、ディーゼル車ではそれに加えて粒子状物質(PM)が対象物質とされ、地域の大气環境を守ることに主眼があったといえる。

ガソリン車においては 70 年代後半に、貴金属系三元触媒と燃料噴射装置、酸素センサーを用いたフィードバックシステムが「救世主」として登場した。その後の技術進歩はめざましく、今や都市部においては HC や NO<sub>x</sub> エミッション濃度は大気中よりも低い、いわば車が走ることにより空気が浄化されるレベルにまで達しつつある。

ディーゼル車においてもフィルター(DPF)と貴金属系触媒の組合せにより、近年はガソリン車に肩を並べるほどのクリーン化が図られている。しかしながらこれら環境技術は貴金属資源に大きく依存している。

### 2.2. CO<sub>2</sub>に対する風当たりの変化

CO<sub>2</sub>はその名を冠した「炭酸飲料」に含まれていることから、人体に害はないことがわかる。CO<sub>2</sub>低減に関しては、燃費削減や化石燃料の枯渇延命策として省エネルギー一面が強調されてきた。しかし 2007 年にアル・ゴア氏と気候変動に関する政府間パネル(IPCC)がノーベル平和賞を共同受賞したことにより、温室効果ガスとして CO<sub>2</sub>の位置付けが決定的になったといえる。CO<sub>2</sub>はいまやニューヒーローならぬ「ニューヒール(悪役)」として、世界の表舞台に立たされている。

CO<sub>2</sub>の排出低減には、国内の総排出量の 20%を占める運輸部門における技術改革が不可欠である。日本でも 2 度の石油危機を契機として 1979 年に施行された「省エネ法」が、度重なる改訂を経て、2007 年の改正では地球温暖化に対する CO<sub>2</sub>低減が謳われ、「乗用車等の新燃費基準」が定められた。従来の燃費改善とは一線を画した、再生可能エネルギーを用いる革新的パワートレインシステムの実用化が望まれている。

### 2.3. フォーミュラーワンと軽自動車

運輸部門におけるCO<sub>2</sub>低減を実現する技術として水素

燃料電池自動車期待されている。水素は太陽光と並び極めてクリーンな最良のエネルギーであり、温室効果ガス排出半減に対し、水素社会の実現が目指すべき一つの方向であることは疑う余地もない。水素燃料電池車はさながらF1グランプリカーの如く、技術の粋を集めたピカピカの1台を、あらゆる手段(数十gの白金・700気圧の高圧水素・宇宙船品質のバルブなど)を使って開発されている。この水素燃料電池車において、日本は世界最高の技術水準を誇っている。しかしながら電極触媒に多量の白金を必要とすることが、普及には大きな障害となる。これは単にコスト問題と言うよりは、白金を使う限り資源的に全世界の自動車保有台数に見合うものではなく、この技術がCO<sub>2</sub>排出低減として実効を上げるのが困難であることを示唆している。

一方、われわれの開発するアニオン交換膜形燃料電池は、実際に普及可能なポテンシャルを多く備えることが特筆される[1-5]。F1 グランプリカーではなく、軽自動車のように生活に密着した燃料電池車を開発することをわれわれは目指している(図 1)。白金はじめ貴金属は全く必要とせず、燃料も液体で取扱性や貯蔵性に優れる。燃料電池の新たな可能性のひとつとして、2008 年のG8 北海道洞爺湖サミットにおいて、「環境ショウケース」の中で技術展示させていただいた(図 2)。今後の実用化には、これまで水素形で蓄えられた技術の

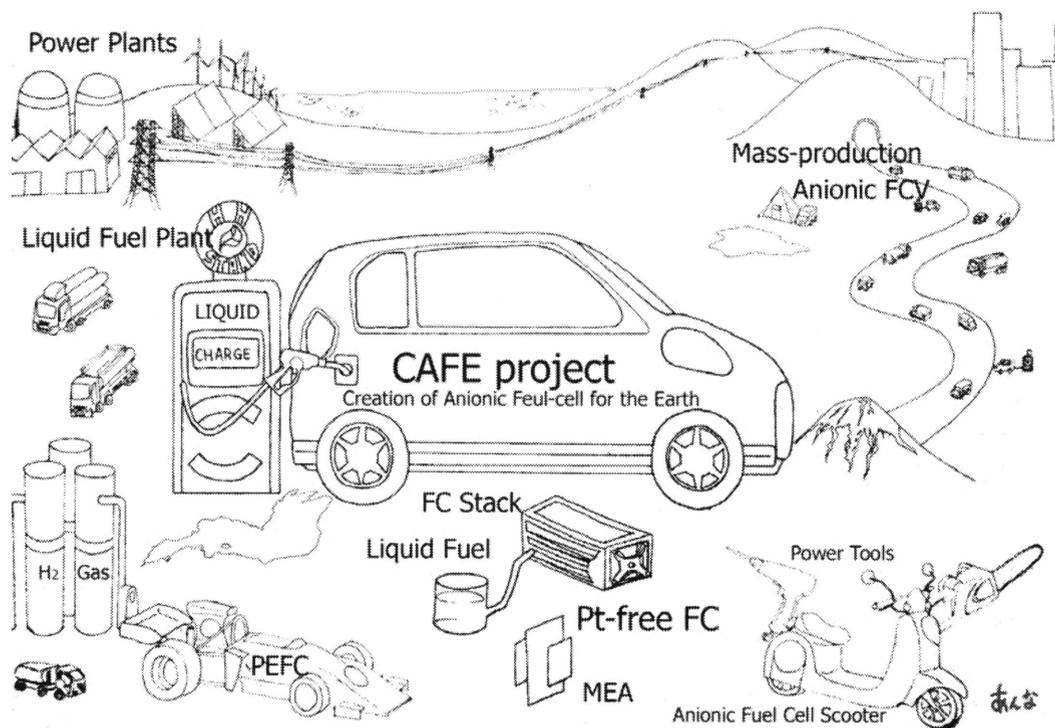


図 1. CAFE プロジェクト

みならず、水素形では選択から漏れた技術さえ無駄なく吸収することが期待される。紙面をお借りして、水素エネルギー協会(HESS)会員の皆様のご協力とご支援をお願いしたい。



図2. G8北海道洞爺湖サミット2008環境ショウケースでの展示

### 3. 貴金属フリー液体燃料電池の技術開発

#### 3.1. CAFEプロジェクト

研究開発の目的は、地球の資源的限界と抵触することなく、同時にインフラ整備などの負荷も少なく利便性に富み、普及しやすい燃料電池自動車(FCV)を実用化に結び付けることにある。核となる燃料電池技術は(1)正負両極とも白金を用いない電極触媒、(2)OH<sup>-</sup>イオンが移動するアニオン交換膜、(3)液体(および水溶性固体)燃料を高密度なエネルギー貯蔵媒体として用い改質ではなく直

接電子を取り出す技術を3本柱とし開発に取り組んでいる。

ここでわれわれの産官学共同の取組みをご紹介します。「CAFE (Creation of Anionic Fuel-cell for the Earth) プロジェクト」と称し、大学や公的研究機関、民間企業が協力して新しいアニオン交換膜形燃料電池を開発することにより、持続可能な社会を実現させようというプロジェクトである。(独)日本原子力研究開発機構、(独)産業技術総合技術総合研究所、大阪大学、金沢大学、東京大学、東京工業大学、徳島大学、(株)インターリンク、大塚化学(株)、北興化学工業(株)そしてダイハツ工業(株)のそれぞれの機関から1つもしくは複数の研究室が参画し、他にも米国のガス技術研究所(GTI)、ニューメキシコ大学、山梨大学の協力も得て研究開発を推進している。

活動の範囲は貴金属フリー燃料電池を核とし、電極触媒、アニオン交換膜、セパレータ、スタックといった燃料電池技術開発の他、触媒界面反応やイオン伝導機構の解明を中心とするサイエンスの探究や、CO<sub>2</sub>排出を極限まで抑えた液体燃料合成手法の開発、新燃料と燃料電池技術の社会受容性や貢献性の評価などの環境システム論、エネルギー戦略と幅広い。

#### 3.2. 液体燃料の選定

水素や電子のキャリアとして化学反応により水素を液体の化学物質に変化させることにより、インフラも簡便となりエネルギー需要側の使い易い形を実現できる。HESS会員の皆様にはなじみの深いWE NETの考え方を液体燃料に発展したものと言える。これによりエネル

表 1. 各種燃料の比較

Fuel	Reaction	$-\Delta H$ [kJmol <sup>-1</sup> ]	$-\Delta G$ [kJmol <sup>-1</sup> ]	$E^0$ [V]	$\epsilon$ [%]	E.D. [kWhL <sup>-1</sup> ]
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH(l) + 3O <sub>2</sub> (g) → 2CO <sub>2</sub> (g) + 3H <sub>2</sub> O(l)	1367	1325	1.15	97	6.28
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> (l) + (5/2)O <sub>2</sub> (g) → 2CO <sub>2</sub> (g) + 3H <sub>2</sub> O(l)	1189.5	1176.7	1.22	99	5.87
CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub> (g) + 3O <sub>2</sub> (g) → 2CO <sub>2</sub> (g) + 3H <sub>2</sub> O(l)	1460	1390	1.20	95	5.61
N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (l) + O <sub>2</sub> (g) → N <sub>2</sub> (g) + 2H <sub>2</sub> O(l)	622	623	1.61	100	5.4
CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> OH(l) + (3/2)O <sub>2</sub> (g) → CO <sub>2</sub> (g) + 2H <sub>2</sub> O(l)	727	703	1.21	97	4.82
NH <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub> (g) + (3/4)O <sub>2</sub> (g) → (3/2)H <sub>2</sub> O(l) + (1/2)N <sub>2</sub> (g)	383	339	1.17	89	~4.82
HCOOH	HCOOH(l) + (1/2)O <sub>2</sub> (g) → CO <sub>2</sub> (g) + H <sub>2</sub> O(l)	254.3	270	1.40	97	1.75 88wt.%
H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> (g) + (1/2)O <sub>2</sub> (g) → H <sub>2</sub> O(l)	286	237	1.23	83	0.18 7MPa
CO	CO(g) + (1/2)O <sub>2</sub> (g) → CO <sub>2</sub> (g)	283	257	1.33	91	—
CH <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub> (g) + 2O <sub>2</sub> (g) → CO <sub>2</sub> (g) + 2H <sub>2</sub> O(l)	890	817	1.06	92	—
C	C(s) + O <sub>2</sub> (g) → CO <sub>2</sub> (g)	394	394	1.02	100	—

W. Qian et. al., *Journal of power sources* **154**, 202

ギー需給両側の地理的・時間的ギャップを埋めてエネルギーを濃縮・平準化する技術として、再生エネルギー適用範囲の拡大に貢献できる。

ここで自動車からのCO<sub>2</sub>排出を低減するために、燃料として何が有望であるかについて考えてみたい。一番の課題は、個々の自動車が空間的に分散した場所にてCO<sub>2</sub>を撒き散らすため回収・固定化が望めないことにある。非炭素系の燃料を用いてCO<sub>2</sub>を全く排出しない自動車を実現し、CO<sub>2</sub>排出を燃料製造工場側に集中できれば対策の幅が広がる。

W. Qian らは各種燃料の酸化反応における電気化学特性を比較報告している(表1) [6]。この中でヒドラジンは $\Delta G^0/\Delta H^0$ が1を超え、かつ酸素との反応による理論起電力が1.61 V と燃料電池用に極めて有望な燃料といえる。特に炭素を含まず、発電によって発生するのは窒素ガスと水のみという点においてCO<sub>2</sub>削減には大変好ましい。電子を貯蔵・搬送する化学物質としても、水素(液化・高圧)よりもエネルギー密度が高く優れている(図3)。ガソリンやメタノールの方がエネルギー密度が高いが、先に示したように自動車などの移動体や、モバイルをはじめとする民生・家電品ではCO<sub>2</sub>回収固定化が困難であり、その点では水加ヒドラジンやアンモニア水など炭素を含まない常温常圧液体燃料が優れていると判断される。

しかしながら水加ヒドラジンを筆頭に、これら有用な液体燃料は反応性に富むが故に、人や生体・自然界に対する毒性や攻撃性も懸念される。これらを化学物質として安全性と社会受容性を評価し、継続して更新することはわれわれにとっても特に大切な使命と考えている。

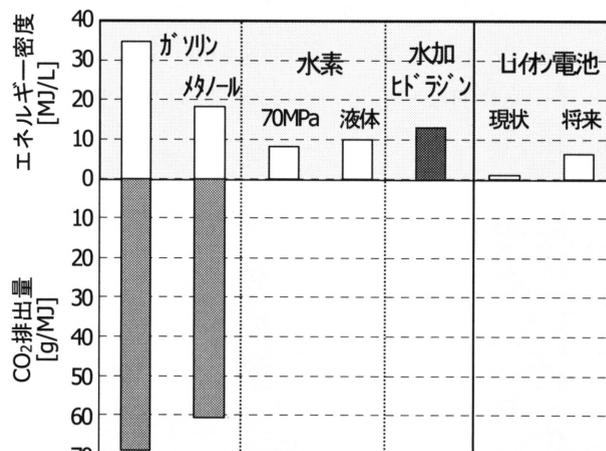


図3. 燃料のエネルギー密度とCO<sub>2</sub>排出量

### 3.3. アニオン交換形電解質膜

従来の燃料電池は、正電荷を持つ水素イオン(プロトン)のみが移動できるプロトン交換膜を使用するため強い酸性の環境となる。そのため、電極触媒として高い耐蝕性と触媒活性を兼ね備えた白金を使わざるを得なかった。われわれは逆転の発想により、負電荷を持つ水酸化物イオン(アニオン)のみが移動できるアニオン交換膜を用いている(図4)。これにより燃料電池はアルカリ性雰囲気となり、触媒材料を幅広く選択することが出来るようになった。

しかしながら先に述べた液体燃料を用いるこの新規燃料電池は取扱いしやすく実用には大きな恩恵をもたらすが、イオン交換膜を燃料が透過するクロスオーバー現象やシャント電流と呼ばれる液相を介する漏電など、実現への障害となる独自の課題も多い。これら全ては原

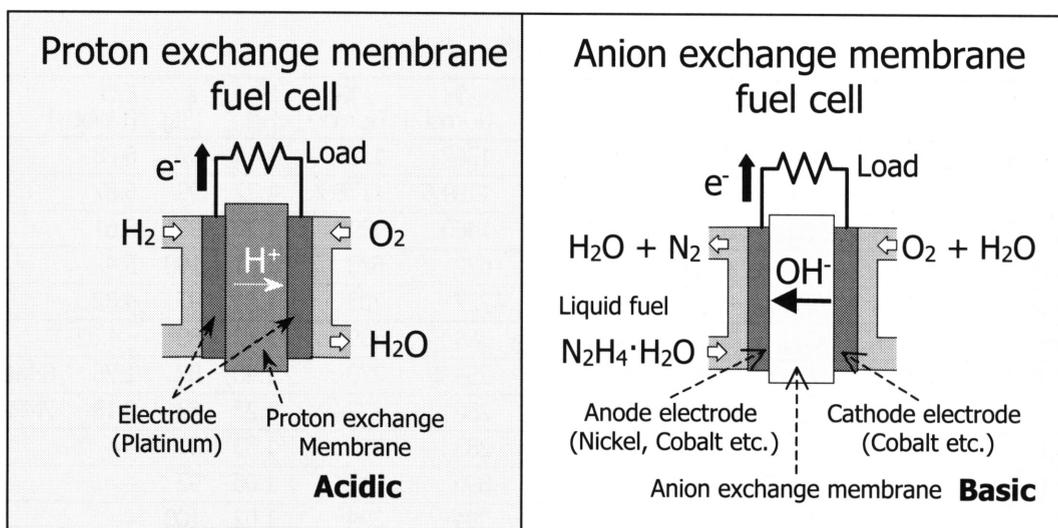


図4. プロトン交換形とアニオン交換形燃料電池

子・イオンスケールで進行する電気化学反応に直接係わる課題で、解決には対処療法ではなく、基礎科学的な掘下げが不可欠である。先行しているプロトン交換膜形燃料電池においてもまだまだ明らかでない点が多く、研究が始まったばかりのアニオン交換膜形燃料電池は未踏の研究分野とさえ言え、基礎的な現象から理解を進めていくことが成功への唯一の道と考えている。

われわれのこれまでのアニオン交換膜の研究開発からイオン伝導を担う4級アンモニウム塩の低安定性と高含水性が、燃料透過と低耐久性の原因であることが判ってきた。量子ビーム(電子線・ガンマ線)によるグラフト重合・架橋法を利用した電解質膜の開発をブレークスルー技術として、電解質膜に要求される機械特性・耐熱性・燃料バリア性に優れた高分子膜を選択し、新規4級塩を設計することにより、これらの課題解決を図っていく。同時に得られた電解質膜の構造解析を中性子やX線小角散乱や電子顕微鏡で詳細に解析することにより、基礎・基盤科学的な理解を深めていく。

### 3.4 貴金属フリー電極触媒

われわれは水加ヒドラジンを燃料とするアニオン交換膜形燃料電池において、NiやCoなどの遷移金属アノード触媒が白金よりも高い発電出力を有することを見出した(図5)。カソード触媒にはCo-PPY(ポリピロール)を、酸化剤は純酸素を使用、80℃にて発電試験を実施した。NiやCoは白金代替という視点だけではなく、性能面においても白金を上回るというのは注目すべき特性である。

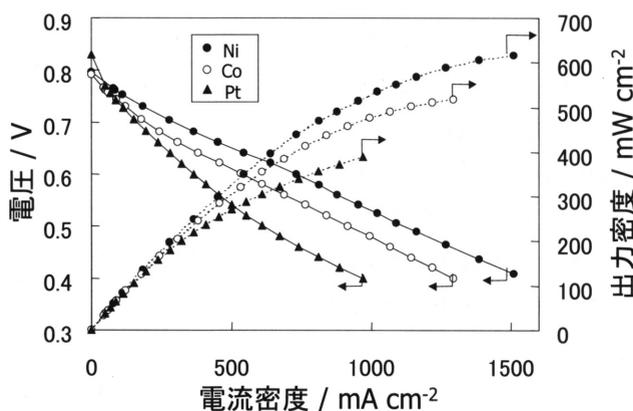


図5. アノード触媒種による発電性能比較

Niアノード触媒、Co-PPYカソード触媒にて発電出力密度は617 mW/cm<sup>2</sup>と白金・水素を用いたプロトン形燃料電池に迫る出力に達している。ただしPt電極触媒の

OCV電圧は高く、過電圧が低いなど学ぶことも多い。

一方、アルコール系燃料に対し十分な酸化活性を示す非白金触媒は未だ見出せていないが、種々の液体燃料へ適用範囲を拡大していくことが重要と考えている。

カソード触媒においても、水加ヒドラジンを燃料とするアニオン交換膜形燃料電池にて、コバルト触媒を用いて白金よりも高い発電出力を得ることに成功した。酸化剤は空気を使用した(図6)。

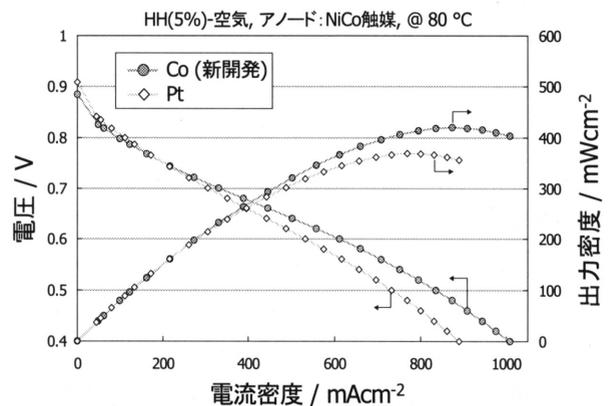


図6. カソード触媒種による発電性能比較

カソード触媒による酸素還元反応は普遍的な反応であり、広く応用が期待できる。我々はこの酸素還元反応は窒素配位した原子状のCo近傍で最初の2電子還元が起こり過酸化水素イオンを生成し、次の2電子還元はコバルト酸化物上で反応促進され水酸化物イオンを生成することを解明し報告した(図7) [7]。

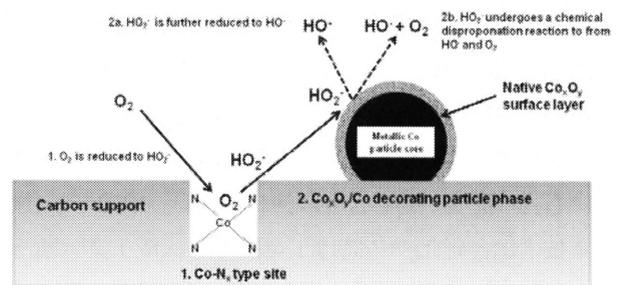


図7. Coカソード触媒での2段階の酸素還元反応 [7]

この触媒を80℃の硫酸中で酸処理した場合、後段の反応を担う酸化コバルトは溶解して存在し得ず、反応は過酸化水素生成で停滞することを確認した。窒素配位した原子状コバルトと粒子状コバルト酸化物の両方の活性を利用できるのはアルカリ環境ならではと言える。今後も活性種探索とともに、酸素・水酸化物イオン・電子

のいずれもが拡散しやすい触媒構造を設計することにより、更なる高活性触媒の開発を進めていく。また同時にシンクロトロン放射光を活用した最先端の in-situ 分析技術を駆使し、活性状態の触媒の微細構造を解析し配位子の機能解明に取り組んでいる。電気化学追究のためにも高出力であることは有利であり、新たなアルカリ化学の知見を得ることが期待される。

#### 4. 燃料電池自動車の実用化に向けて

燃料電池の歴史は自動車の歴史よりも古い。1802年に Sir Humphry Davy 卿が燃料電池の原理を発見したといわれているので、200年以上の長い歴史がある。さらに1839年に Sir William Robert Grov 卿が、硫酸中の2つの白金電極に水素と酸素を供給して発電に成功したことは有名である。ただしこの時は Gas Voltaic Battery と呼ばれており、初めて Fuel Cell の名称が使用されたのは1889年の Ludwig Mond と Charles による粗製水素と空気による発電実験以降である。1959年には Francis Bacon が電気溶接用電源として5 kW という高い出力を発電したという記録もある。1960年代にはジェミニ宇宙船やアポロ宇宙船に水素と酸素を用いる燃料電池が搭載された。ジェミニはプロトン交換膜、アポロはアルカリ液電解質を用いたものである。詳しくは本誌見聞録を参照いただきたい。

電極触媒の脱白金化に対する研究も、1960年代をその黎明期として現在まで50年に渡って続けられている。炭素環の一部を置換した窒素にて遷移金属を配位する錯体構造の触媒が高活性を示し、われわれのカソード触媒もこの研究の流れを汲むものである。

燃料電池にて自動車を走らせる試みにおいて、我が国にも古い歴史があることは注目される。1972年に(独)産業技術総合研究所(当時は工業技術院 大阪工業試験所)が、アルカリ形燃料電池車を実際に走行させたことが記録されている。燃料には水加ヒドラジンをを用い、空気を酸化剤として5.2 kW の電力を発生した(図8)。パナソニック(株)に並んでダイハツ工業(株)もこのプロジェクトに協力したことが伝えられている。

本稿にて紹介した貴金属フリー燃料電池は、液体燃料を用いるため取り扱いが容易で、燃料タンクもコンパクトな搭載が可能である。2009年の東京モーターショーにおいてその技術が展示された(図9)。一日も早い技

術の完成が望まれている。



図8. アルカリ形燃料電池車：産総研1972年製



図9. 貴金属フリー燃料電池車の技術展示(2009年)

#### 5. まとめ

20世紀においては、日々の生活を支えるエネルギーは化石資源に、環境技術は貴金属資源に強く依存してきた。資源の安定的な確保が産業のみならず国家安全においても重要な課題である。これらの貴重な資源は地球上の限られた地域でしか産出されず、石油はアラビア半島の国々、貴金属は南アフリカとロシアの一部に限定される。稀少資源の利権に絡んでの侵略や征服、あるいは人種差別等が引き起こされてきたことも忘れてはならない。

これに対し、電気エネルギーは様々な方法で作ることが可能であり、各地の気候や地形、経済活動などに応じた最適な方法、例えば太陽光・風力・水力・地熱・潮流・原子力などを選ぶことにより、基本的には世界の至る所で生み出すことの出来る再生可能エネルギーといえる。この世界中で作ることの出来る電気エネルギー

を利用し、広く普遍的に存在する元素を用いて、これまでと同等以上の安全で快適な生活を維持し、かつ温室効果ガス排出を極限まで抑えることが 21 世紀の科学技術の目指す大きな方向性であると信じ、これを量産可能な技術で実現するため燃料電池車の開発に取り組んでいる。

#### 謝 辞

CAFE (Creation of Anionic Fuel-cell for the Earth) プロジェクトのメンバーはじめ、共同研究者各位のご協力に感謝します。この研究開発は独立行政法人 科学技術振興機構(JST)による先端的低炭素技術開発(ALCA)の支援を受けています。ここに感謝の意を表します。

#### 参考文献

1. K. Yamada et.al., *Electrochemistry Communications*, **5**, 892 (2003)
2. K. Asazawa et.al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 8024 (2007)
3. H. Tanaka et.al., *ECS Transactions*, **16**, 459 (2008)
4. K. Asazawa et.al., *J. Electrochem. Soc.*, **156**, .B509 (2009)
5. K. Asazawa et.al., *J. Power Sources*, **191**, p.362 (2009)
6. W. Qian et.al., *Journal of power sources* **154**, 202 (2006)
7. T. Olson et.al., *J. Phys. Chem. C*, **114**, **11**, 5049 (2010)