

水素エネルギー—社会実現に向けた燃料電池開発

加藤 優

現代社会では石油や石炭などの化石燃料を燃焼することでエネルギーを得ることができますが、同時に排出される二酸化炭素の大気中濃度の上昇に伴う気候変動が問題となっています。化石燃料に代わる次世代燃料として、二酸化炭素を排出せずに、水とエネルギーを得ることができる水素 (H_2) が着目されています。水素をベースとしたクリーンかつ持続可能なエネルギー社会を実現させるためには、水素から発電する燃料電池の高効率化および低コスト化が必要不可欠です。本講義では、燃料電池の中でも家庭用燃料電池 (エネファーム) や燃料電池車に搭載されている固体高分子形燃料電池 (PEFC) の動作原理や最新の研究開発動向等を紹介します。

なぜ水素？

水素 (H_2) は次世代燃料として着目されています。水素が着目されている理由は、「温室効果ガスを排出することなく、水と水素の間で循環可能である」という点です。

現在私たちが主に使用している燃料としては、ガソリンや天然ガス、石炭等の化石燃料があります。これらの化石燃料は燃焼することでエネルギーを得ることができますが、同時に二酸化炭素 (CO_2) を排出します (図 1 左)。二酸化炭素は温室効果ガスの一つであり、気候変動を引き起こす原因物質の1つです。発生する二酸化炭素を燃料へと変換する研究も世界中で勢力的に行われていますが、効率の良い変換方法は未だ確立されていません。

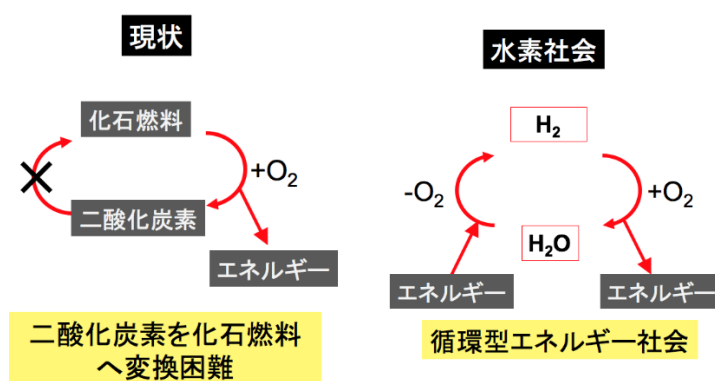


図 1. 現状の化石燃料依存型エネルギー社会 (左) と水素を軸とした水素エネルギー社会における物質循環 (右)

化石燃料の代わりに水素を燃料とすれば、燃料電池などを用いることでエネルギーが得られる

と同時に、水を得ることができます。水は飲料として利用することもできますが、電気分解をすることで水素へ戻すことができます。要は化石燃料とは異なり、水素と水の間での物質循環が可能です。このような循環型エネルギー社会（水素社会、図1右）が実現可能であるために、水素が着目されているわけです。

水素社会を実現するためには、様々な技術的なハードルをクリアしなければなりません。例えば、現状の水素のほとんどが化石燃料由来であるため、風力や太陽光発電による再生可能エネルギーを用いた水の電気分解による持続可能な水素製造法の確立が課題として挙げられます。また、燃料電池車や家庭用燃料電池（エネファーム）の内部では、水素から電気エネルギーを得るために、燃料電池の一種である「固体高分子形燃料電池」（英語名は polymer electrolyte fuel cell であるため、以下 PEFC と表記）が使用されていますが、その電極表面で起こる反応を効率よく進めるためには、高活性かつ高耐久性を示す触媒が必要不可欠ですし、コストを下げるために、安価な材料からなる触媒の開発が求められています。

PEFC での反応

PEFC は水素と酸素を供給し、内部で反応させ、発電する装置です。PEFC は様々なパーツから構成されていますが、大別すると水素を酸化してプロトンに変換するアノード（燃料極）、酸素を水へ変換するカソード（空気極）、そして、それらを隔ててプロトンが移動可能な高分子電解質膜の3つから構成されています（図2）。

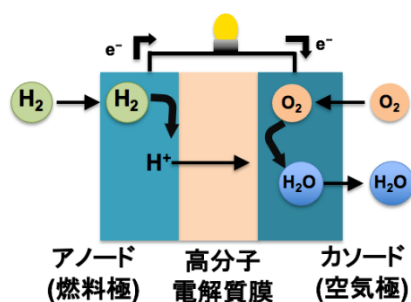
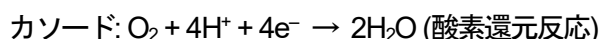
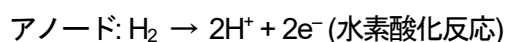


図2. PEFC の概略図

アノードとカソードで起こる反応を化学反応式で示すと以下の通りです。



なお PEFC で起こる反応の逆反応が水の電気分解に対応しています。

アノードとカソードでは、反応を促進させるために触媒が使用されています。カソードでの反応（酸素還元反応）は遅く、カソード触媒の活性が PEFC 全体の性能を大きく左右することが知

られているため、高活性かつ高耐久性を示すカソード触媒の研究開発が世界中で勢力的に進められています。現在、PEFC で標準的に用いられているカソード触媒は、白金ナノ粒子です。白金が用いられているのは、白金が金属の中で最も高い酸素還元反応活性を示すからです。また、ナノ粒子化することで白金使用量を極力少なくするだけでなく、反応が起こる白金表面の表面積を広くしています。触媒として白金を使用する問題点としては、白金は貴金属であり、希少かつ高価 (2021 年 7 月末時点での白金の価格は約 4,200 円/g) である点です。そのため、触媒中の白金使用量の削減が課題となっています。

触媒開発アプローチ 1: 白金合金ナノ構造体触媒の開発

新規触媒を開発するためのアプローチとして、ナノレベルでの構造制御によるナノ構造体の合成があります。白金やその合金からなるナノ構造体は、一般的な有機合成と同様に、フラスコ、溶液等を用いて合成可能であり、加熱温度や加熱時間等の反応条件、試薬の種類や量の最適化により、ナノキューブ、ナノシート、ナノワイヤー、そして、私たちも合成に取り組んでいるナノフレイム等の多種多様なナノ構造体を調製することができます。

図3に示したのは菱形十二面体の面と内部がくりぬかれた白金-ニッケル合金ナノフレイムで、大きさは約 30 nm 程度です ($\text{nm} = 10^{-9} \text{m}$)。ナノフレイム触媒は、従来型の白金ナノ粒子に比べると、20 倍以上のカソード触媒活性を示すことが報告されており、非常に高活性であることが知られています。このように、ナノレベルで触媒構造をうまく制御することで、触媒活性や安定性の向上、触媒中の白金使用量の低減が可能になります。ナノフレイム触媒に関しては、ナノフレイム内部のナノ空間が触媒活性向上に寄与しているとの指摘もあり、私たちも含め世界中の研究グループが高い触媒活性の起源の解明や、ナノフレイム構造を活かしたより高活性なナノ構造体触媒の研究開発を進めています。

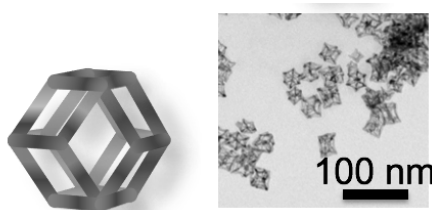


図3. 菱形十二面体ナノフレイム構造 (左) と実際に合成して得られた Pt-Ni ナノフレイムの走査型透過電子顕微鏡画像 (右)

触媒開発アプローチ 2: 自然に学ぶ完全非白金触媒開発

最新の燃料電池車に搭載されている PEFC では、カソード触媒、アノード触媒共に白金が使用されています。将来的には触媒に用いられている白金の希少性が燃料電池車の普及を妨げること

が懸念されているため、究極の触媒として、白金を一切含まず、安価な金属からなる非白金触媒の実用化が望まれ続けています。

PEFC のカソード触媒としての非白金触媒は 30 年以上前から研究開発が続けられており、多種多様な触媒が様々なアプローチにより報告されています。そのような数あるアプローチの中でも私たちが着目しているのは、私たちの生体内にあるタンパク質 (酵素) に学ぶアプローチです。PEFC のカソードで起こる酸素還元反応は、ミトコンドリアに存在するシトクロム *c* 酸化酵素 (図 4) が触媒となって、私たちの体内でも起こっています。この酵素の注目すべき点は貴金属を用いずに、鉄、銅といった安価な金属で非常に高い酸素還元活性を達成している点です。

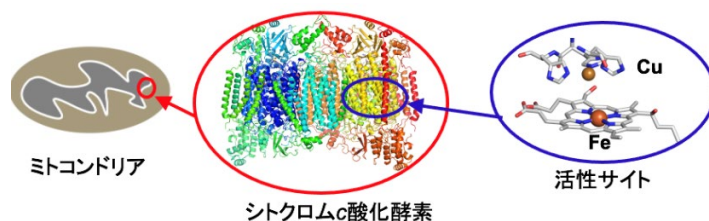


図 4. シトクロム *c* 酸化酵素の内部にある触媒活性サイトの構造

私たちはこの酵素に倣って、鉄と銅を炭素にドープした触媒の開発を進めています。最近開発した触媒の酸素還元活性は白金ナノ粒子触媒に比べると 10 倍以下ですが、非白金触媒の中では世界トップクラスの活性です。非白金触媒の開発は世界中で進められているため、その活性向上は日進月歩であり、近い将来、白金ナノ粒子の活性に匹敵するもしくはそれ以上の非白金触媒が開発されるかもしれません。そうすれば、燃料電池車が一般家庭まで普及し、水素社会が実現すると期待しています。