

# 水素社会実現に向けた水素・燃料電池関連技術開発

Development of Technologies for Fuel Cells towards a Hydrogen Society

安本 栄一  
Eiichi Yasumoto

武田 憲有  
Kenyu Takeda

田村 佳央  
Yoshio Tamura

尾関 正高  
Masataka Ozeki

## 要 旨

エネルギーの安定供給と温暖化対策の候補として水素の利用拡大が期待されているなか、都市ガスを水素に変換し、水素を用いて発電を行う家庭用燃料電池発電システムの技術開発を行っている。この家庭用燃料電池発電システムを低コスト化し、さらなる普及拡大を図るため、基幹デバイスである燃料処理器と燃料電池スタックの要素技術開発を行った。要素技術開発により、燃料処理器に用いる触媒の50%削減と、燃料電池スタックの触媒劣化解析による触媒劣化の大きい部位の明確化を行った。

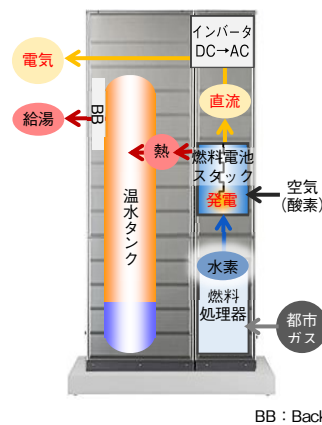
## Abstract

As the expansion of hydrogen use has great expectations placed on it as a way to a stable energy supply and the prevention of global warming, we are developing technologies for a residential fuel cell system that extracts hydrogen from city gas and generates electricity. By developing technologies for fuel processors and fuel cell stacks, which are the core devices of a residential fuel cell system, we reduced the amount of catalyst used for fuel processors by 50% and clarified the area of the fuel cell stacks where catalyst degradation is large using catalyst analysis methods.

## 1. はじめに

水素は、再生可能エネルギーを含め多種多様なエネルギー源から製造し、貯蔵・運搬することができるため、わが国の一次エネルギー構造を多様化させるポテンシャルを有する。さらに、化石燃料から水素を製造する際に発生する二酸化炭素を回収・貯蔵するCCS (Carbon dioxide Capture and Storage) 技術により、脱炭素化が可能である。また、再生可能エネルギー技術などを活用することで、製造段階から二酸化炭素を発生させないエネルギー源とすることができる[1]。また、水素は燃料電池を用いることで、高効率に電力・熱を生み出せる。こうしたことから、2018年7月に閣議決定された第5次エネルギー基本計画において、水素社会実現に向けた取り組みの抜本強化として『燃料電池を活用した省エネルギーの推進、モビリティにおける水素利用の加速』が方針として明記されている。

このような水素社会実現に向けた方針が示されるなか、当社では家庭用燃料電池発電システムの技術開発を行っている。第1図に本システムの構成概略図を示す。システムを構成するデバイスのなかでも、ガス（都市ガス、LPG）を発電に必要な水素に変換する燃料処理器と、水素を用いて高効率に発電する燃料電池スタックが、基幹デバイスである。家庭用燃料電池発電システムの普及拡大を図るために、これら基幹デバイスの低コスト化のための要素技術開発を行った。本報では、上記開発の内容について報告する。



第1図 家庭用燃料電池発電システムの構成概略図

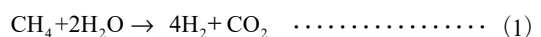
Fig.1 Schematic view of a residential fuel cell system

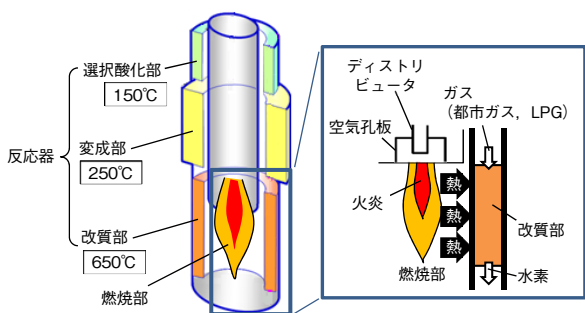
## 2. 燃料処理器の要素技術開発

### 2.1 燃料処理器の構成と低コスト化の取り組み

燃料処理器の構成図を第2図に示す。燃料処理器は、反応器である改質部、変成部、選択酸化部と、これら反応器を加熱する燃焼部からなる。また改質部、変成部、選択酸化部には、それぞれ異なる触媒が充填され、3つの反応器は、1つの燃焼部によって加熱される。

改質部は、流入したガス（都市ガス、LPG）中のメタン（CH<sub>4</sub>）、プロパン（C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>）などの炭化水素成分から、(1)式または(2)式で示される反応により、水素を生成する。





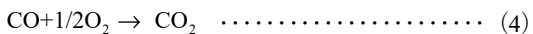
第2図 燃料処理器の構成図  
Fig.2 Schematic diagram of the fuel processor

このとき、改質部で精製した水素含有ガスには、副反応により発生した一酸化炭素 (CO) が5%~10%含まれている。一酸化炭素 (CO) は、燃料電池を劣化させるため、10 ppm以下まで低減させる必要がある。

変成部は、改質部で生成した水素含有ガスに含まれる一酸化炭素 (CO) を、(3) 式の反応によって0.5%以下まで低減する。



さらに、選択酸化部で (4) 式の反応を行い、水素含有ガスに含まれる一酸化炭素 (CO) を、10 ppm以下にする。



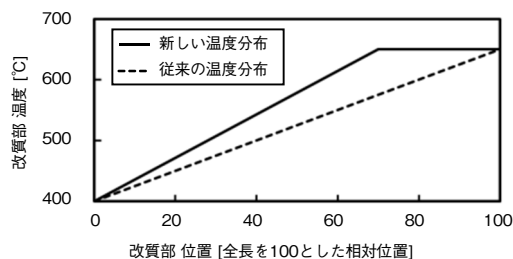
3つの反応器における反応は、それぞれの反応が効率良く進行するために適切な温度があり、改質部は650°C、変成部は250°C、選択酸化部は150°C程度となる位置に配されている。

触媒が充填された反応器の中で、特に改質部には白金やルテニウムなどの貴金属を用いた触媒が充填されており、低コスト化を妨げる障壁となっていた。そこで、改質部に充填する触媒の量を従来の50%まで大幅に削減することに取り組んだ。

## 2.2 触媒の転化率向上技術の開発

### 〔1〕触媒の温度分布および開発目標

第3図に、改質部の温度分布の模式図を示す。触媒は700°Cを超える高温において触媒の結晶粒が凝集して粗大化するシンタリングと呼ばれる劣化が生じやすく、改質部の温度は700°C以下とする制限がある。また、改質部の入口部付近では500°C程度を超えると炭化水素成分が分解し、触媒上に炭素が析出するコーキングと呼ばれる劣化が生じやすい。これは、入口部付近では (1) 式および (2) 式による水素生成反応が進んでおらず、炭化水素成分の濃度が高いことによる。このため、炭化水素成分の濃度が高い改質部位置0~20の領域では、コーキングを抑制できる500°C以下とする制限がある。一方で、炭化水



第3図 改質部の温度分布の模式図  
Fig. 3 Schematic diagram of temperature distribution in the steam reformer

素成分の濃度が低下する中流部以降ではコーキングは発生しないため、500°C以下とする制限は生じない。

第3図に示す従来の温度分布は、改質部の入口部を約400°C、出口部を約650°Cとし、入口から出口に向けてリニアに温度が上昇する温度分布とすることで、上記2つの制限を満たしている。

改質部における反応の割合は、ガス (都市ガス, LPG) の水素への変換率を表す転化率 [%] で表し、改質部から流出する際には、80%~90%程度の転化率となるように設計されるのが一般的である。

従来は、第2図に示すとおり、燃焼部の火炎の長さが改質部の長さにはほぼ一致しており、改質部を全体にわたって加熱する設計としていた。このため、改質部の温度は、第3図の破線で示すとおり、入口から出口までリニアに温度が上昇する分布となっていた。また、このときの転化率は85%であった。

本開発では、触媒量を従来の50%に削減したときの転化率を、従来どおりの85%とすることを開発目標とした。

### 〔2〕触媒の転化率向上技術

改質部において、触媒の温度の高い領域が減少すると、転化率が低下する。第3図の破線に示すリニアな温度分布で、触媒量を50%に削減した場合、触媒の温度の高い領域も触媒量に比例して減少し、転化率は80%程度まで低下する。

しかし、触媒量を削減しても、温度分布を工夫し、温度の高い領域を増やすことで転化率を向上させることができる。従来の50%の触媒量で85%の転化率を得る新しい温度分布を、第3図の実線に示す。新しい温度分布は、化学反応を含む熱流体シミュレーションによって推測したものである [2]。新しい温度分布では、改質部の入口部から急峻 (きゅうしゅん) に温度上昇を行い、従来ほぼ出口部付近で完了していた温度上昇を、入口部に近い改質部位置70 (相対位置) で完了させる。なおこのとき、触媒温度は前節に記載した2つの制限を満たす。新しい温度分布を実現するためには、改質部位置0~70の範囲では

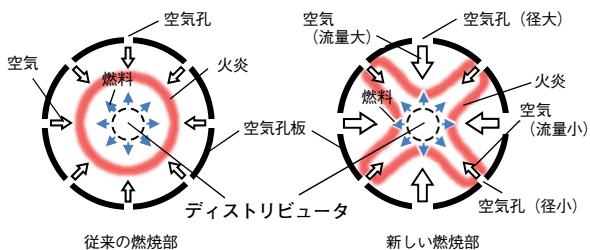
加熱を強め、改質部位置70~100の範囲では加熱を弱めて加熱をほぼゼロとする必要がある。このために、検討前と比較して長さの短い火炎を燃焼部に形成する。短火炎化開発に取り組むこととした。これにより、特に転化率が大きく上昇する触媒温度が $600^{\circ}\text{C}$ 以上の領域を2倍に増やし、転化率を向上させる。

本開発では、燃焼部の短火炎化開発によって、加熱量を変えずに触媒の温度の高い領域を増やす、触媒の転化率向上技術を確立した。

### 〔3〕 燃焼部の短火炎化開発

燃焼部に形成される火炎を、加熱量を変えずに短くするためには、火炎の燃焼の密度を向上させる必要がある。ここでは、火炎の燃焼の密度を向上させる方法として、火炎の断面形状を波状として周長を長くすることで、断面積を大きくすることを目論（もくろ）んだ。今回の燃焼部においては、最も火炎の断面積が大きくなる具体的な断面形状を実験的に検討し、十字形の形状とすることとした。

第4図に、燃焼部を下から見た図を示す。



第4図 燃焼部を下から見た図  
Fig. 4 Bottom view of combustors

第4図において、新しい燃焼部では、空気孔板に設けられた空気孔を、直径の大きい空気孔と小さい空気孔とに分けて、それらを交互に配置する構成としている。

このとき、直径の大きい空気孔からは、大きな流量の空気が火炎に供給されることで火炎が燃焼部の中心部付近で形成される。また直径の小さい空気孔からは、少ない流量の空気が火炎に供給されることで燃焼部の中心から遠い位置に火炎が形成される。これらを交互に配置することで、十字形断面の火炎を形成することを目論んだ。

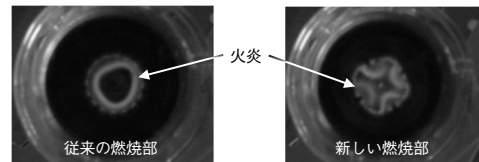
第5図に火炎を下から見た図を示す。

第5図に示すとおり、高密度化を行った燃焼部では、従来円形であった火炎が十字形の形状となり、高密度に燃焼していることが確認できた。また、火炎を横から見た図を第6図に示す。

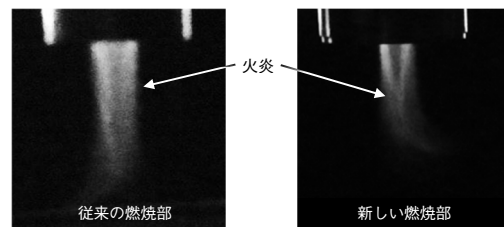
第6図に示すとおり、新しい燃焼部では従来の燃焼部よりも短い距離で燃焼が完了し、火炎の長さが従来の70

%程度に短縮していることを確認した[3]。

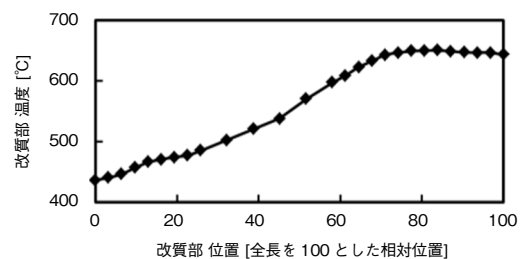
従来の50%の触媒量で、短火炎化した燃焼部を用いた、新しい改質部の温度分布計測結果を、第7図に示す。第7図に示すとおり、新しい改質部は、従来の改質部より急峻な温度上昇を実現し、温度上昇完了は改質部位置70とすることができた。



第5図 火炎を下から見た図  
Fig. 5 Bottom view of the flames



第6図 火炎を横から見た図  
Fig. 6 Side view of the flames



第7図 新しい改質部の温度分布計測結果  
Fig. 7 Result of temperature measurement in the new steam reformer

この結果、従来と同じ加熱量で、触媒温度が $600^{\circ}\text{C}$ 以上の領域が2倍に増える、ほぼ狙いどおりの温度分布を実現した。また、新しい改質部から流出するガスを分析した結果、転化率は85%であり、目標を達成することができた。

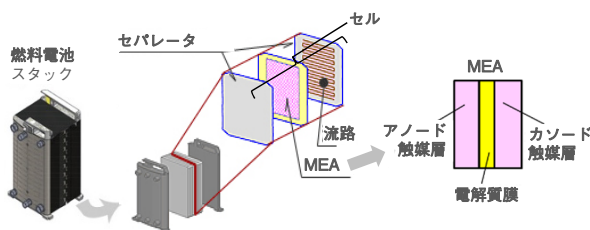
以上のように、燃焼部を短火炎化し、触媒の温度の高い領域を増やすことができた。これにより、燃料処理器における改質部の触媒量を50%まで削減し、家庭用燃料電池発電システムの低コスト化に貢献した。



### 3. 燃料電池スタック要素技術開発

#### 3.1 燃料電池スタックの構成と触媒層の課題

家庭用燃料電池発電システム用の燃料電池スタックは、第8図に示すようにセルが複数積層されて構成されており、セルは発電を担うMEA (Membrane Electrode Assembly) とセパレータで構成されている。MEAは電解質膜の両面にアノード触媒層とカソード触媒層が形成されており、アノード触媒層に水素を、カソード触媒層に酸素を加湿して供給することで発電する。各々の触媒層は電気化学反応を行う貴金属からなる触媒と、触媒を担持し電子を伝導するカーボン担体、触媒までプロトンを伝導する電解質樹脂を混合したもので構成されており[4]、触媒と電解質樹脂が接する界面や、触媒と水が接する界面の面積が大きいと電気化学反応を行う反応面積が大きくなり、電気化学反応が進行しやすくなる。



第8図 燃料電池スタック  
Fig. 8 Construction of the fuel cell stack

これらの燃料電池スタック構成のなかで、特にカソード触媒層では、発電と停止を繰り返すと触媒劣化が進行するため、10年以上の耐久性能を確保することが難しくなる。そこで、劣化が進行しても、発電に必要な触媒の絶対量を確保するために、多くの触媒が必要となる。この触媒には高価な白金を使用するため、多くの触媒を使用することが低コスト化の障壁となる。そこで、触媒劣化の小さいカソード触媒層を確立して触媒の使用量を削減するため、カソード触媒層の劣化解析を行ったので、以下で述べる。

#### 3.2 カソード触媒層劣化解析

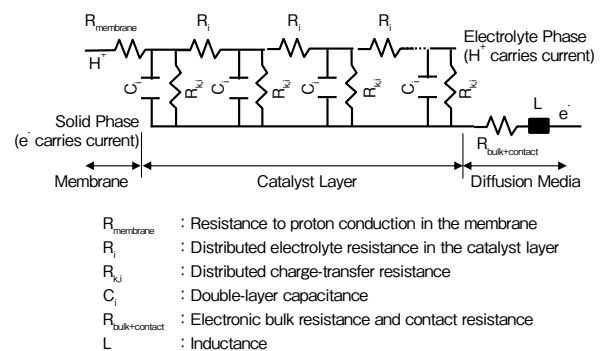
カソード触媒層の触媒劣化を詳細に調べるためには、燃料電池スタックの起動停止に伴う触媒の変化を解析する必要がある。発電と停止により発生する触媒の劣化現象としては、触媒の溶解再析出による触媒粒子の増大や、電解質樹脂が有するスルホン酸基により触媒が溶解して電解質樹脂中に拡散することなどが知られている[5]。触媒粒子の増大は、起動時に触媒が酸化して酸化物とな

り、停止時に触媒が還元され、金属として再析出することで生じる。また、触媒の電解質樹脂中への拡散は、触媒が還元され再析出の際に、触媒の一部がスルホン酸基とイオン結合するために生じる。本報では、上記触媒劣化に関する解析手法について検討を行った。

触媒の劣化については、触媒粒子の水界面と、触媒粒子の電解質樹脂界面各々の面積の減少度合いで劣化の程度が分かる。このため、小型セルを用いて、電気化学インピーダンス分光法 (EIS) により、各界面の面積と関連のある電気二重層容量 (Cdl\_cat) を調べる手法が提案されている[6]。本手法によると、等価回路として一般的に用いられるRandlesモデルを設定し、高加湿条件でEIS計測することで、電解質樹脂界面と水界面両方に相当するCdl\_catを調べることができる。また、低加湿条件でEIS計測することで電解質樹脂界面に相当するCdl\_catを調べることができる。高加湿条件と低加湿条件の差分から、水界面に相当するCdl\_catを算出できる。

一方でこのような触媒の劣化解析には、実際にセル内の温度分布や反応分布、ガス濃度分布が反映された実機サイズセルでの解析が不可欠である。しかしながら、触媒が劣化した後では、触媒層中の電解質樹脂へ溶解した触媒がプロトン移動を妨げ、プロトン移動抵抗が大きくなり、プロトン移動抵抗の計測に必要な周波数領域の幅が低周波側に広がるため、[6]に記載の方法ではCdl\_catを計測するのに時間がかかった。

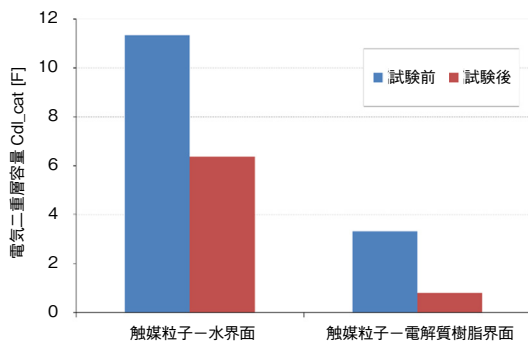
そこで筆者らは、実機サイズセルでのCdl\_catを算出するにあたり、第9図に示す多孔質電極の伝送線モデル[7]を等価回路として設定した。この伝送線モデルは、触媒層の多孔質構造を模擬した等価回路であり、高周波～中周波領域のEIS計測から、Cdl\_catを予測できる。そこで、この伝送線モデルを[6]に記載の等価回路に置き換えて、振幅や積算サイクルなどの計測パラメータを最適化し、フィッティングすることで、Cdl\_catを短時間で正確に推定する手法を試みた。本手法の妥当性の検証のため、触



第9図 伝送線モデルの等価回路  
Fig. 9 Equivalent circuit by a transmission line model

媒が劣化していない実機サイズセルを用いて、本手法により推定したCdl\_catと、従来のEISにより実計測したCdl\_catとを比較したところ、両者がほぼ一致することを確認した。

この手法を用いて、家庭用燃料電池発電システムの起動停止運転を模擬したプロトコルで、起動停止試験を5000回実施し、試験前後の触媒粒子の水界面と、触媒粒子の電解質樹脂界面各々のCdl\_catを解析した。その結果、第10図に示すとおり、起動停止試験前後のCdl\_catは、触媒粒子と水界面で約40%の低下、触媒粒子と電解質樹脂界面で約76%の低下となった。これにより、触媒粒子と電解質樹脂界面のCdl\_catの減少率が大きく、触媒粒子と電解質樹脂の界面で触媒劣化が大きくなることが分かった。この要因として、電解質樹脂はスルホン酸基を有しており、触媒粒子と水界面よりも触媒粒子と電解質樹脂界面の方が、pHが低いため、電解質樹脂が接触している触媒粒子の電解質樹脂中への溶解拡散が大きくなったことが考えられる。これを踏まえると、電解質樹脂と触媒粒子を直接触れないようにすること、かつ水と触媒粒子が触れる界面を増やすことで、触媒劣化を抑制できると考えられる。



第10図 触媒粒子の各界面の電気二重層容量

Fig. 10 Electric double layer capacity for each interface of catalyst particles before/after 5000 start and stop operation cycles

以上のように、今回、実機サイズセルで、EISと伝送線モデルを組み合わせ、等価回路フィッティングしてCdl\_catを短時間で正確に推定する触媒の劣化解析を実施し、触媒劣化の大きい部位を明確化することができた。

今回の解析とは別に、カーボン担体に担持されている触媒粒子を走査型透過電子顕微鏡で観察したところ[8]、カーボン担体内部よりもカーボン担体外表面の方が触媒粒子の増大率が高くなっていることも明らかとなった[9]。

これらの結果を踏まえ、今後、触媒劣化を抑制するカソード触媒層構造を確立して、触媒使用量を削減し、家

庭用燃料電池発電システムの低コスト化に繋（つな）げる予定である。

#### 4. まとめ

以上のように、家庭用燃料電池発電システムの基幹デバイスの要素技術開発を行った。燃料処理器の触媒の転化率向上技術の開発では、燃料処理器に用いる触媒を50%削減し、家庭用燃料電池発電システムの低コスト化に貢献した。また、燃料電池スタックのカソード触媒層の劣化解析を行い、触媒劣化の大きい部位を明確化した。今後、水素を直接燃料とする水素燃料電池システムや都市ガスから水素を製造する水素製造装置の技術開発も推進し、水素・燃料電池事業の拡大に貢献していく。

カソード触媒層劣化解析にあたり、国立大学法人山梨大学燃料電池ナノ材料研究センター 内田誠教授および柿沼克良教授より賜りましたご指導ご助言に感謝いたします。

#### 参考文献

- [1] 再生可能エネルギー・水素等関係閣僚会議, “水素基本戦略, 経済産業省,” <http://www.meti.go.jp/press/2017/12/20171226002/20171226002.html>, 参照 Apr.19, 2019.
- [2] H.Kita et al., “Simulation Technology of Fuel Processor for Household Fuel Cell System,” 冷凍, vol. 87, no. 1019, pp. 610-615, 2012.
- [3] S.Iiyama et al., “Development of the Diffusive Burner for Residential PEFC System,” 第55回燃焼シンポジウム講演予稿集, pp.304-305, Nov. 2017.
- [4] 浅井秀紀, “燃料電池と印刷技術,” 日本印刷学会誌, vol. 46, no. 6, 2009.
- [5] Y.Furuya et al., “Influence of Electrolyte Composition and pH on Platinum Electrochemical and/or Chemical Dissolution in Aqueous Acidic Media,” ACS Catal., vol. 5, issue 4, pp 2605–2614, 2015.
- [6] H. Iden et al., “An in Situ Technique for Analyzing Ionomer Coverage in Catalyst Layers,” J. Electroanalytical chem. vol. 693, pp. 34-41, Mar. 2013.
- [7] R.Makharia et al., “Measurement of Catalyst Layer Electrolyte Resistance in PEFCs Using Electrochemical Impedance Spectroscopy,” J.Electrochem. Soc. vol. 152, issue 5, pp A970-A977, 2005.
- [8] M. Uchida et al., “Effect of the State of Distribution of Supported Pt Nanoparticles on Effective Pt Utilization in Polymer Electrolyte Fuel Cells,” Phys. Chem. Chem. Phys., vol. 15, issue 27, pp. 11236-11247, 2013.
- [9] T. Fujii et al., “Degradation Mechanisms of Catalyst Layer under Start/stop Operating Condition for PEFCs,” 電気化学会第85回大会講演要旨集, pp.151, Mar. 2018.

## 執筆者紹介



安本 栄一 Eiichi Yasumoto  
アプライアンス社 技術本部  
Engineering Div., Appliances Company



武田 憲有 Kenyu Takeda  
アプライアンス社 技術本部  
Engineering Div., Appliances Company



田村 佳央 Yoshio Tamura  
アプライアンス社 技術本部  
Engineering Div., Appliances Company



尾関 正高 Masataka Ozeki  
アプライアンス社 技術本部  
Engineering Div., Appliances Company