

# 高利便性分散電源用PEFCを支える先進技術

Advanced Technologies on High Performance Stationary PEFC

吉田博久 野島繁  
大本節男 水早純



固体高分子形燃料電池(PEFC)は次世代の低公害・高効率分散電源として、早期の実用化・普及促進が期待されている。当社では、高効率及びコンパクトPEFCシステムを実現するため、触媒や高分子の素材、改質器、電池等の主要コンポーネント及びシステムに至る各種要素技術開発を行っている。これらの先端要素技術の中で、燃料改質触媒技術による“マルチフェューエル水素製造法”，CO変成触媒の劣化防止技術の確立による“窒素を用いない起動停止運用法”等の開発に成功した。このことにより、環境負荷が小さく経済メリットの大きな分散電源用PEFCシステムが実用化に向けて大きく前進した。

## 1.はじめに

地球環境問題の観点から、当社では高効率で環境負荷の少ない次世代発電システムとして、固体高分子形燃料電池(Polymer Electrolyte Fuel Cell; PEFC)及び固体電解質形燃料電池(Solid Oxide Fuel Cell; SOFC)の開発を手掛けている。SOFCは作動温度が900℃以上と高く、高効率火力発電プラントへの適用が可能であり、PEFCは作動温度が100℃以下と低く、コンパクトでかつ短時間起動が可能な動力源としての適用が期待されている。取り分け、定置分散電源へのPEFCの適用は、改質器を使用することにより多様な燃料が使用できること、停電に強いこと、さらに光熱費が削減できること等のメリットが大きいことから、早期の導入及び普及が望まれている。

当社ではこれまでPEFC開発に向けて高分子膜や触媒などの素材から改質器や電池などの主要コンポーネント及びシステムに至る各種要素技術開発を続けており、現在ではさまざま

な燃料及び出力を対象とする分散電源用PEFCシステムの開発を行っている<sup>(1)(2)</sup>。取り分け、分散電源用PEFCシステムに求められる特性として、“系統電源の利用に対して経済メリットがあること”，“メンテナンスが容易であること”を掲げ、早期実用化を目指して研究開発を推進している。これらの要件を実現するために、起動停止運用、広域負荷運用、小型システム化等の技術開発を行い、高利便性を有する経済メリットの大きい分散電源用PEFCの実用化を推進している<sup>(3)</sup>。本報ではPEFC開発の取組み状況を述べるとともに、これらの特徴を実現する先端要素技術として、“マルチフェューエル対応改質触媒技術”，“窒素を用いない起動停止運用技術”，“長寿命電池製造及び運転技術”の概要を紹介する。

## 2.分散電源用PEFCシステムの基本構成と特徴<sup>(3)</sup>

### 2.1 PEFCシステム

分散電源用PEFCシステムの基本構成を図1に示す。本システムは、燃料改質装置と燃料電池本体に加えて、空気供給装置、電力変換装置、排熱回収装置及び制御装置から構成されている。PEFCシステムに供給された原燃料は燃料改質装置で水素リッチガスに改質され、燃料電池本体に供給されて、水素と酸素の化学エネルギーを電気化学的反応により直接電力に変換することができる。当社では都市ガス燃料の1kW級PEFCシステムとして、二次元集積配管技術を用いて世界最小レベルである180Lのコンパクトパッケージ機の開発に成功しており、さらに30～100%の広い負荷域にて発電効率32%(LHV)以上を達成している。また、電力変換装置では、燃料電池本体で発生した直流電流を昇圧させて交流電流に変換して系統連結させるものであり、92%以上の高い変換効率を達成している。

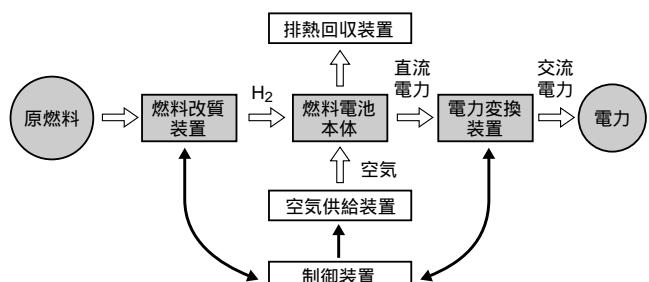


図1 分散電源用PEFCシステムの基本構成  
本システムは燃料改質装置、燃料電池本体、電力変換装置、排熱回収装置等で構成されている。

## 2.2 燃料改質装置

図2に都市ガスを燃料とした燃料改質装置の概観を示す。本装置は熱交換器を配置しない円筒状多管式構造を有しており、各負荷域において原料供給量のみで水蒸気改質触媒、CO変成触媒、CO選択酸化触媒の温度制御を行っている。本装置において触媒によりPEFCに供給する水素を製造するが、改質ガス中にCOが含有するとPEFCのアノード側電極触媒を被毒する問題がある。そのため、脱硫処理後に改質装置内部の上記3種触媒で、水蒸気改質反応、CO変性反応、CO選択酸化反応を連続的に進行させて、H<sub>2</sub>濃度75%、CO濃度10ppm以下の改質ガスに変換して、PEFCスタックに供給している。PEFCに供給する水素燃料源として、3.1に示す6種燃料に対して実績を有しており、30~100%の広い負荷域にて79%以上の高い改質効率運転を実現している。

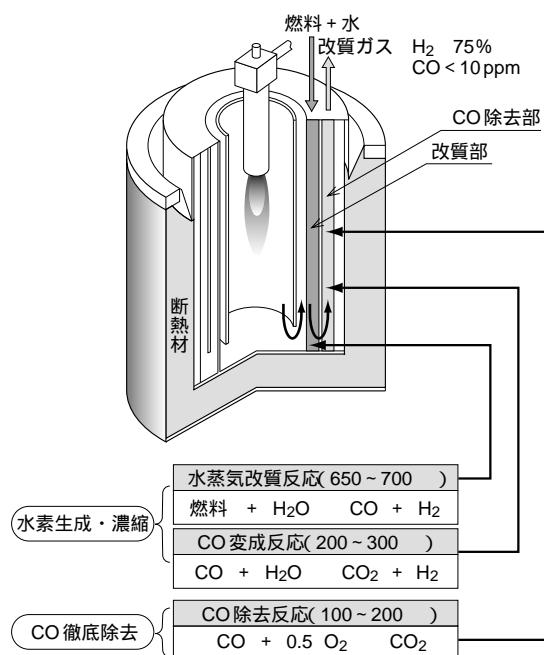


図2 燃料改質装置の概観 円筒状多管式構造であり各負荷において原料供給量にて3種触媒の温度制御を実施している。

## 2.3 燃料電池本体

図3に燃料電池(PEFC)本体の発電原理と概観を示す。改質装置から供給された水素はアノード(水素極)でプロトンと電子に解離し、プロトンは水に伴って、電解質中をカソード(空気極)に向かって移動する。カソードでは供給される空気中の酸素、電解質を移動してきたプロトン及び外部回路を通ってきた電子が反応し水を生成することにより発電が進行する。燃料電池の単セルで発生される電圧は0.7V程度であるので、多数のセルを直列に接続して使用し、通常スタッツと呼ばれる積層構造により電池システムを形成する。電池スタッツは交換容易な電池組立て方式を採用し、長寿命化を図るための電池製造方法及び運用方法を確立している。

## 3. 分散電源PEFCシステムの先端要素技術

### 3.1 燃料改質触媒技術

当社では燃料多様化の観点から、水素供給源として都市ガス、LPG、ナフサ、灯油、メタノール、ジメチルエーテル等のさまざまな燃料を対象としており、各燃料に適した触媒及び改質システムを開発している。

化石燃料である都市ガス、LPG、ナフサ、灯油中には触媒被毒物質の硫黄分が存在するため、前処理として脱硫剤を設置して硫黄分を除去する必要がある。上記4種化石燃料はいずれも約700付近に加熱して水蒸気改質反応により水素を製造するが、難易度は燃料により異なり、改質しやすさは都市ガス > LPG > ナフサ > 灯油の序列となる。改質難易度は燃料を構成する炭化水素の分子量分布、オレフィン、芳香族等の含有量や組成によるばかりでなく、触媒被毒物質となる硫黄化合物の含有形態や脱硫度合にも依存し、各々の燃料に合わせて触媒及び運転条件の開発を行っている。

一方、合成燃料であるメタノールやジメチルエーテルは上記化石燃料と特性が異なり、現状では硫黄化合物を含有しない純物質であり、化石燃料より低温にて改質することが可能である。取り分け、次世代合成クリーン燃料として注目されているジメチルエーテルはジメチルエーテル加水分解機能とメタノール水蒸気改質機能を融合させた新触媒の開発に成功

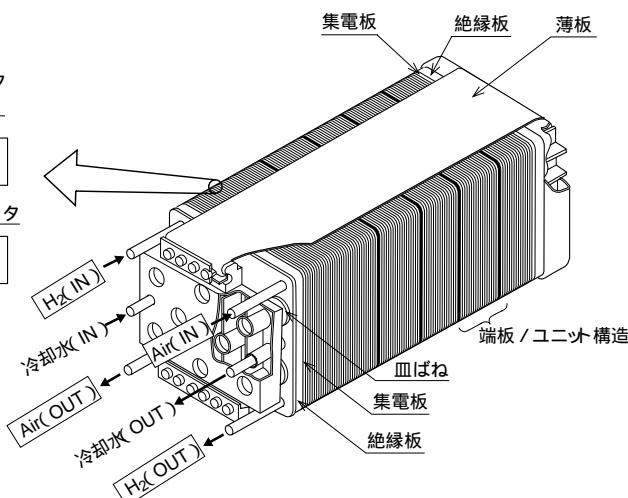
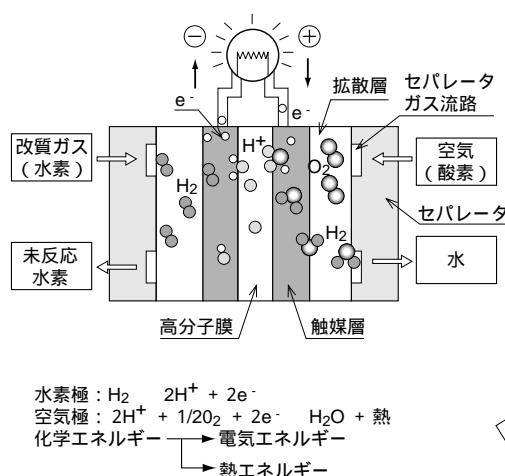


図3 PEFC本体の発電原理と概観 PEFCは化学エネルギーを直接電気エネルギーと熱エネルギーに変換する。

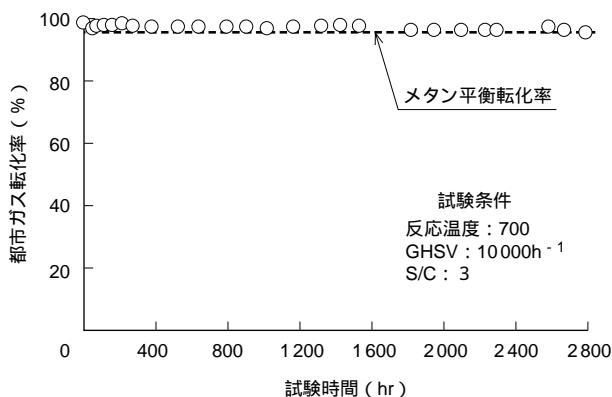


図4 都市ガス改質触媒の耐久要素試験結果  
都市ガス改質触媒は安定した改質性能を有する。

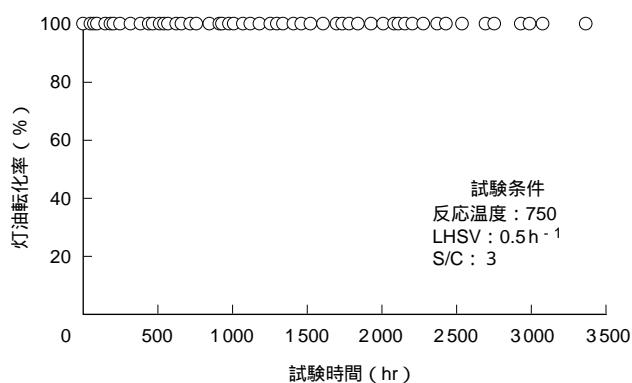


図5 灯油改質触媒の耐久要素試験結果  
灯油改質触媒は安定した改質性能を有する。

し、400°C以下の低温で改質ができたことから、都市ガス等の改質装置よりコンパクト化が可能となるめどを得ている<sup>(4)</sup>。

当社ではこれら6種燃料に対応できる触媒及び改質システムの開発を進めており、図4、図5、図6に都市ガス、脱硫灯油、ジメチルエーテルを対象とした各改質触媒の耐久性試験結果を示す。いずれの燃料においても安定した触媒改質性能が得られることを確認しており、現在これらの触媒を実機改質装置に組み込み、種々の実機検証試験を実施している。

### 3.2 室素を用いない起動停止運転技術

系統電力に対する経済メリットを最大にするには家庭の電力消費パターンに対応した運転、すなわち電力消費のほとんどない深夜は停止して早朝に起動するDSS(Daily Start-up and Shut-down)運転が望ましい。DSS運転を行う場合、安全性の観点から運転停止時に改質器内の可燃性ガスを改質器外へバージ(排出)する必要があり、このバージ処理には一般的には不活性な窒素を用いる。窒素を使用する場合、窒素ボンベの設置により装置が大型化してしまい、さらにボンベへの頻繁な窒素充てんが必要となるため、窒素を用いて停止・起動を行うDSS運転方法が求められている。

PEFCシステム停止時に、残存改質ガスを改質装置外に追い出す窒素処理以外のバージ方法として、水蒸気処理または空気処理が挙げられるが、これらのバージ処理方法では改質装置内のCO変成触媒が劣化する問題を抱えている。Cu系複合酸化物であるCO変成触媒の劣化原因を検討するため、

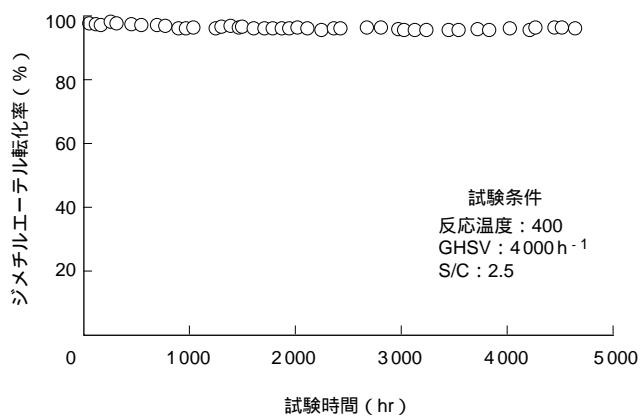


図6 ジメチルエーテル改質触媒の耐久要素試験結果  
ジメチルエーテル改質触媒は安定した改質性能を有する。

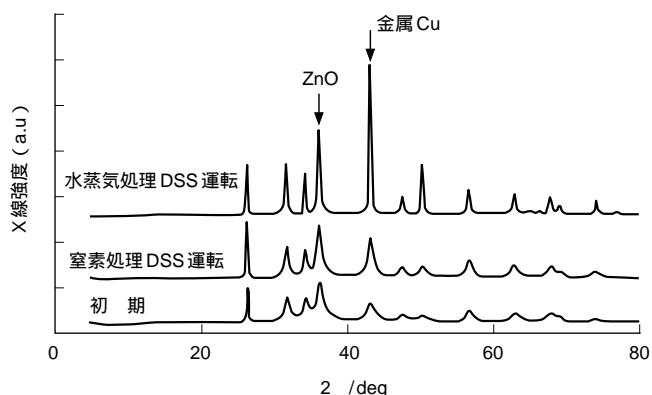
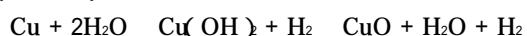


図7 CO変性触媒のDSS耐久試験後のX線回折パターン  
劣化触媒は活性金属のCuの結晶成長が顕著である。

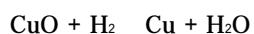
窒素処理及び水蒸気処理によるDSS運転後触媒のX線回折測定を行い、触媒の結晶構造変化を観察した。図7に示すX線回折パターンより、窒素処理運転では初期に比べ大きな結晶構造変化が認められないが、水蒸気処理運転では活性金属のCuの回折ピークが大きく成長し、結晶化が進行していることを確認した。このことは下記反応によりCuの水蒸気酸化反応が進行し、停止・起動による酸化還元反応が繰り返しつることにより、Cu系触媒の凝集(シンタリング)が促進することを示唆している。

<水蒸気バージ処理におけるCu触媒の相変化>

(停止時)



(起動時)



なお、上記水蒸気または空気処理において酸化されにくい貴金属系CO変成触媒を適用する試みがあるが、現状の貴金属系触媒はCu系触媒の10倍以上のコストとなり、さらにCu系触媒より活性が低いため多量の触媒を必要とする問題を有する。

上記状況をかんがみ、Cu系CO変成触媒のDSS運用における劣化防止法として、システム停止時に窒素を使わずに改質装置内の残留ガスをバージする方法の検討を行った。開発

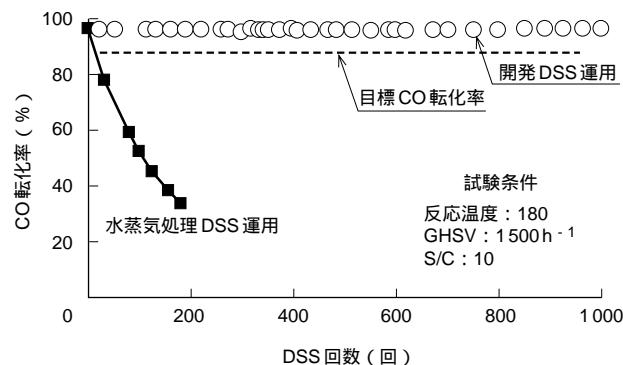


図8 CO変成触媒のDSS要素耐久性試験結果 開発した窒素を用いない起動停止運用においてDSS回数1 000回を達成した。

した方法はバーナ燃焼排ガスを利用する方法であり、バーナ燃焼排ガス中の酸素等の触媒劣化物質を改質装置内部で除去し、不活性ガスに変換して改質装置内の可燃性ガスをバージする手法である。

図8に窒素処理を行わないDSS耐久試験において、Cu系CO変性触媒のDSS運用回数とCO転化活性との関係を示す。従来の水蒸気処理DSS運用法( )では発停180回でCO転化率が30%台まで低下しており、触媒の寿命は実用上3週間程度と評価していた。これに対して、今回開発したDSS運用法( )では1 000回の発停でもCO転化率がほとんど変化しないことが分かり、2.5年以上のDSS運転においても劣化が少ない運転ができるめどを得た。

### 3.3 長寿命電池の製造及び運用技術

定置用分散電源PEFCシステムとして本格的に普及するためには5年以上の耐久性が求められており、これを実現するための最も懸念されるコンポーネントは燃料電池本体である。電池の耐久性向上には、温度、湿度や被毒物の管理を行う運用条件適正化と、耐久性の優れた高分子膜や電極触媒等の部材及び電池セル製造技術の開発が挙げられる。当社では、自社電池スタック開発の一環として、自社製MEA(Membrane Electrode Assembly:高分子膜/電極一体化)やセパレータ等の部材開発を行い、各種電池セルの性能評価試験を実施している。図9に湿度が異なる運用条件における2種の自社製電池単セルの耐久性評価試験結果を示す。MEA①を用いて、湿度条件が異なる条件a、条件b、条件cにおいて連続耐久性試験を行ったところ、高加湿となるほど長寿命となり、耐久性の序列は条件a > 条件b > 条件cとなった。また、条件aにおいてMEAの部材及び製造方法が異なるMEA①とMEA②の耐久性評価試験を行ったところ、MEA②は5 000時間耐久後においても、電圧低下率は2 mV/1 000 h以下であり、安定な発電性能を有することを確認し、継続試験中である。

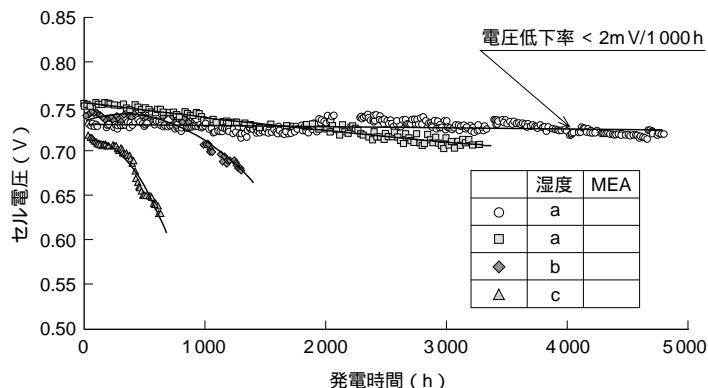


図9 試作電池セルの耐久性評価試験結果 自作電池セル(MEA)は5 000時間経過後においても電圧低下率は2 mV/1 000 h以下であり安定した性能を有する。

## 4.まとめ

都市ガス等を燃料とする定置分散電源用PEFCシステムについて、経済メリットの大きな製品を実現する先端要素技術として、“マルチフューエル燃料改質触媒技術”、“窒素を用いない起動停止運用技術”、“長寿命電池製造及び運用技術”を確立した。今後は各種サンプル出荷によるフィールドテスト検証とコストダウン検討を行い、早期の実用化を目指す。さらに、開発した先端要素技術を駆使して、各種分散電源用途に対応するため1 kW~数十kW級の改質器及び電池スタックを開発し、ユーザ用途に応じたPEFCシステムのラインアップを更に拡充していく予定である。

## 参考文献

- (1) 金子祥三ほか, 固体高分子形燃料電池発電システムの開発, 三菱重工技報 Vol.31 No.4 (1994) p.235
- (2) 高塚沢ほか, 燃料電池発電技術の開発, 三菱重工技報 Vol.35 No.6 (1998) p.380
- (3) 吉田博久ほか, 定置用PEFC実用化への取り組み, 三菱重工技報 Vol.40 No.4 (2003) p.254
- (4) 野島繁ほか, 固体高分子形燃料電池システム用ジメチルエーテル水蒸気改質触媒の開発, 触媒 Vol.45 No.2 (2003) p.141



吉田博久  
技術本部  
広島研究所  
PEFC開発センター  
長



野島繁  
技術本部  
広島研究所  
PEFC開発センター  
主席工博



大本節男  
技術本部  
広島研究所  
PEFC開発センター  
主席



水早純  
技術本部  
技術企画部  
技術戦略グループ