

報 文 1

SOFC 用水素製造触媒の開発

中央技術研究所 燃料研究所 CRI・触媒グループ いしづき きみか
石月 貴美香



1. はじめに

近年発生した計画停電や政府の節電要請から自宅での発電への関心が高まり、“24 時間おうち発電システム” 家庭用燃料電池（エネファーム）が注目を浴びている。家庭用燃料電池を用いれば家庭で使う電力の一部を自宅で作ることができる。また、大規模発電所でのエネルギー効率が 35～40%（送電端）であるのに対し、家庭用燃料電池では 87% という 2 倍以上のエネルギー効率が得られる。

家庭用燃料電池のエネルギー効率が低い理由は二つある。一つは電気と同時に熱を取り出せることがあげられる。原子力発電では発電の際に生じた熱を海水によって冷却して海に捨てている。しかし、家庭用燃料電池の場合はこの熱で水道水を約 60℃ に温めて貯湯槽に貯める。ご家庭でお湯の蛇口をひねればこの温められた水道水が出てくる。つまり“お湯を沸かすエネルギー” は従来捨てているエネルギーを利用してはいる。

もう一つは送電ロスがないことがあげられる。従来は大規模発電所から数百キロにもわたる送電線網により電気が送られるため発電量の 5% 程度がロスすると言われており、送電網の設置、保守点検費用も電力コストに跳ね返っていた。一方、“24 時間おうち発電システム” の家庭用燃料電池は電気の地産地消であるため、送電線は不要であり送電ロスもほとんどない。

このような特徴を持つ家庭用燃料電池を当社が発売してから 8 年が経ち、約 8,000 世帯でご利用いただいている。

従来の固体高分子型燃料電池（PEFC）に加え、2012 年度より固体酸化物型燃料電池（SOFC）（図 1）の販売を開始した。2012 年度は合計約 4,000 台を販売したが、その大半が SOFC 機となっている。SOFC は PEFC に比べて発電効率が 45% と 8 ポイントも高い。また燃料電池の燃料である水素を作る工程も大きく異なっている。

本稿では SOFC の特徴を PEFC と対比しつつ解説し、合わせて SOFC 向けの水素製造触媒の開発状況について紹介する。

< SOFC 用水素製造触媒の開発 >



図 1 SOFC 構成図

2. SOFC と PEFC

SOFC の発電原理を模式的に図 2 に示す。電解質を燃料極、空気極と呼ばれる 2 枚の電極で挟んだものを燃料電池のセルという。酸素 (O_2) や水素 (H_2)、一酸化炭素 (CO) が電子 (e^-) の授受を行うために、電極の表面に電極触媒が塗布されている。セル 1 つの出力は小さいため、定格 700W の出力を得るためにはこのセルを何十枚も直列につないで使用する。SOFC ではこの電解質が固体酸化物であり、この電解質中を移動するイオンは酸素イオン (O^{2-}) である。そのため、燃料は O_2 で酸化される物質であれば何でもよい。実際には H_2 および CO が燃料となる。SOFC のセル作動温度（発電するときのセルの温度）は 800～1,000℃ である。

一方、従来の PEFC では電解質が固体高分子であり、この電解質中を移動するイオンは水素イオン (H^+) である。そのため燃料は H_2 である必要がある。セル作動温度は 100℃ 以下であるため、起動性は優れている。電極触媒には白金が用いられている。燃料の H_2 中に不純物である CO が含まれていると白金電極触媒を被毒し、発電性能を低下させてしまう。このため、燃料中の CO の濃度は 10ppm 以下でなければならない。PEFC と SOFC の特徴を表 1 に示す。さらに詳しくは参考文献²⁾を参照されたい。

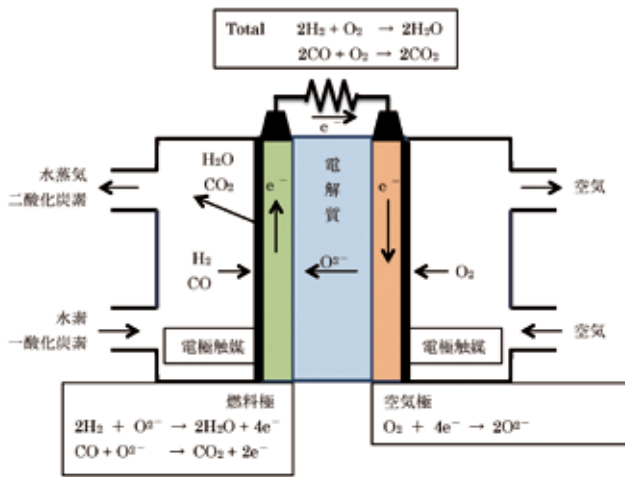


図2 SOFCの発電原理¹⁾

表1 PEFCとSOFCの比較

	PEFC	SOFC
電解質内を移動するイオン	H ⁺ (燃料極→空気極)	O ²⁻ (空気極→燃料極)
燃料ガス	H ₂	H ₂ , CO
燃料中CO濃度	10ppm以下	制限なし
発電効率(LPG)	37%*	45%*
熱回収効率	50%*	42%*
運転時間	電力使用少量時(主に夜間)は停止*	24時間*
利点	易起動性	高発電効率 コンパクト

*当社製品値

3. 水素製造工程

前述のように燃料電池セルの燃料はおもに水素であるため、都市ガスやLPGから水素を作る工程が必要となる。これを水素製造工程と呼んでいる。図3にPEFCとSOFCの水素製造工程を示す。

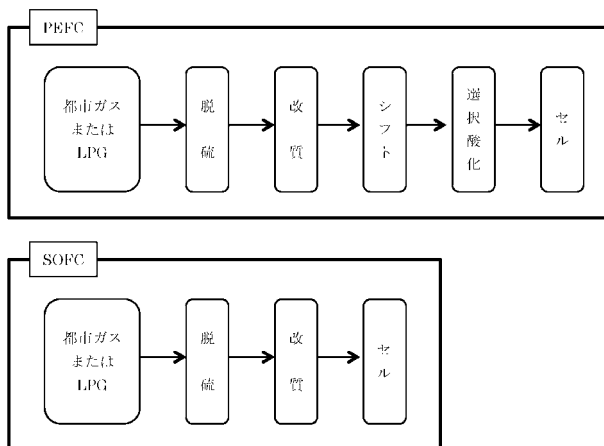
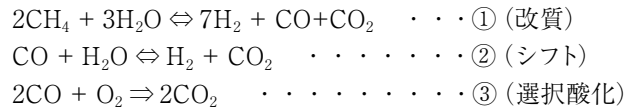


図3 水素製造工程

2項で述べたように、SOFCではCOも発電に用いることができる。一方、PEFCでは導入される燃料ガス中のCOは10ppm以下という制限がある。そのため改質反応(①)の後、シフト反応(②)およびCO選択酸化反応(③)という2つの反応を経てCOを低減させる必要がある(図3)。



①②は平衡反応であり、低温ほど右に進むが、低温すぎると反応そのものが進まない。そのため②の反応だけでは0.5%程度のCOが残存してしまう。そこでわずかに残存しているCOを酸化除去(③)する。多量に存在するH₂を酸化することなく、COだけを選択的に酸化するため選択酸化という。

一方、SOFCでは改質反応(①)により、H₂、CO、CO₂に転換されたガスはそのままセルに導入することができる(図3)。これにより装置容積が40%もコンパクトになる。また部品点数も少なくなるためPEFCに比べ信頼性向上、コストダウンの余地が大きい。

SOFCにおける脱硫および改質に用いている触媒はPEFCに用いていたものを基本としている。PEFCもSOFCも保証期間10年は同じだが、PEFCは電力使用量の少ない夜間に停止するのに対し、SOFCは24時間連続運転可能なため、触媒に求められる運転時間が約2倍になる。このため、触媒の改良を重ねさらなる高性能化、長寿命化を図った。

3.1 脱硫

都市ガスおよびLPGには漏洩した時にすぐに覚知できるように付臭剤が混入されている。付臭剤の多くは硫黄化合物である。硫黄は改質触媒およびセルの電極触媒を被毒するため、あらかじめ除去する必要がある。脱硫方法には吸着脱硫、水素化脱硫などがある。硫黄化合物をそのまま吸着剤表面に吸着する吸着脱硫は常温で作動しシステムも簡便である。しかし都市ガス、LPGに含まれる水分や凍結防止用に添加されているメタノール等も吸着してしまうため、これらの不純物により硫黄の吸着性能が大きく低下してしまう。一方、水素を用いて硫黄化合物を分解する水素化脱硫は水素を循環させるシステムが必要になるため機器が複雑になるが、不純物への耐性に優れている。

開発した吸着脱硫剤を加速条件で評価した結果を図4に示す。原料はLPGとした。不純物への耐性の高い金属種を探索した結果、市販されている硫黄吸着剤を大きく上回る性能を発現することが確認できた。現在は実条件での評価を行っており、28,000時間経過後も脱硫剤の出口で硫黄はほとんど検知されていない(図5)。このデータを別途開発した脱硫剤の耐久予測シミュレーターにより検

証した結果、お客様に保証している10年(85,000時間)相当の期間、吸着性能を維持できることも分かった。

ところで吸着脱硫剤は低温で性能が低下することが分かっている。寒冷地等での販売を可能にするためには、冬場の低温でも吸着性能が低下しない脱硫剤を開発する必要がある。そこで現在、低温性能を向上させるための研究を行っている。

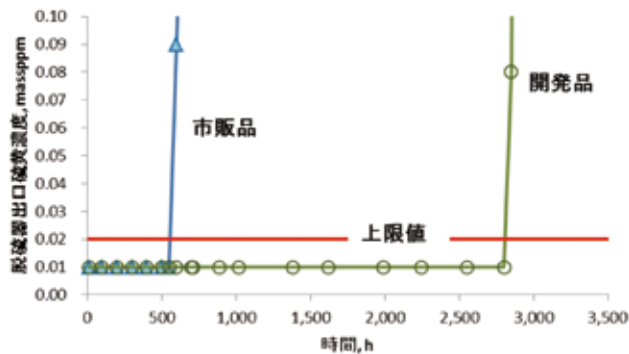


図4 脱硫剤の加速試験

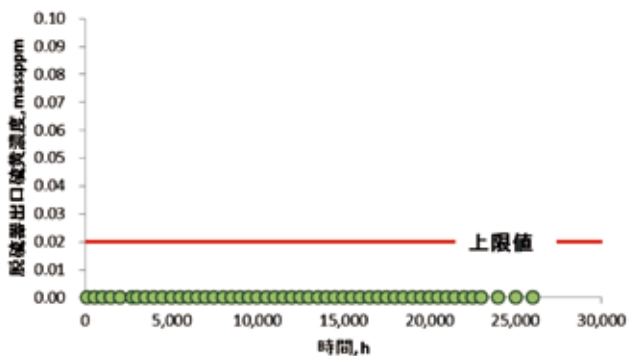


図5 脱硫剤の実使用条件での耐久性評価

3.2 改質

改質、正確には水蒸気改質は脱硫された都市ガスまたはLPGからH₂を取り出す反応である。開発した改質触媒の加速耐久評価結果を図6に示す。縦軸は触媒層の入口を0%、出口を100%としたとき、改質反応が触媒層のどこで終了したかを表している。反応終了位置が100%になったとき、改質器に充填した触媒全体の寿命が尽きることになる。反応初期では充填した触媒の約40%の触媒量で改質反応が終了するが、時間の経過とともに触媒が劣化し、改質反応終了位置が徐々に後段に移行していくことがわかる。このような耐久評価結果から触媒の耐久を予想する耐久予測シミュレーションを構築した。詳細は参考文献³⁾を参照されたい。

改質触媒には活性成分として貴金属が有効であることが一般に知られている。本稿で紹介した改質触媒にも貴金属が用いられている。さらなるコストダウンのためには

高価な貴金属に代えて安価な卑金属を用いることが望ましい。そこで現在、卑金属系の改質触媒の開発に挑戦している。

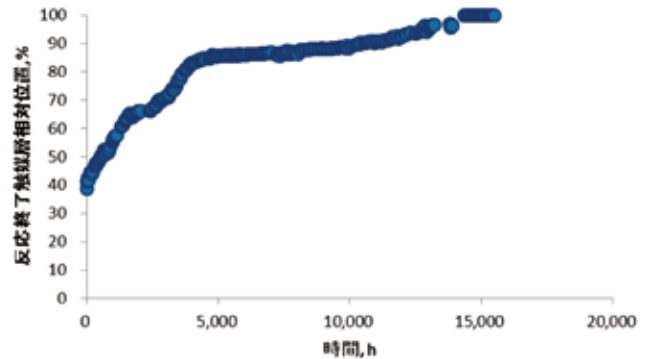


図6 開発改質触媒耐久評価

4. おわりに

資源エネルギー庁は家庭用燃料電池の市場規模が2020年度には数十万台に拡大すると予想している⁴⁾。当社が販売台数を伸ばすためには、性能向上、そしてコストダウンが必要である。そのために水素製造触媒の開発部隊ができることは、長寿命な触媒をいかに安定的に、いかに安く作るかに尽きる。現在の脱硫剤、改質触媒は決して最終形ではない。燃料電池が特別なものではなく日本のどこの家庭にもあり、さらには世界に展開される日を待ち望みながらこれからも日々開発を続けていきたい。

— 参考文献 —

- 1) 田川博章; 固体酸化物燃料電池と地球環境, アグネス社, 1998年, p111
- 2) 水野康; ENEOS Technical Review, 50, 1, 12 (2008)
- 3) 橋本康嗣; ENEOS Technical Review, 49, 4, 158 (2007)
- 4) 資源エネルギー庁; 総合資源エネルギー調査会新エネルギー部会 (第31回) 資料, 3. 燃料電池技術の現状と取組について, p7 (2009)