

家庭用固体高分子形燃料電池の 実用的耐久性確保のための技術開発

— 固体高分子形燃料電池の劣化加速試験法のための劣化要因解明 —

谷本 一美*、安田 和明、城間 純、秋田 知樹、小林 哲彦

クリーンで小型でも高効率発電が可能な固体高分子形燃料電池を利用し、電気と熱を供給できるコージェネレーションシステムは、家庭内での大幅な省エネルギー化が可能で、その市場化が期待されてきた。市場化には燃料電池の40,000時間の耐久性が目標であった。この実現のため燃料電池の耐久性の技術見通しを立て市場化を目指して、燃料電池メーカー、エネルギー供給会社、大学、産総研がコンソーシアムを形成し、劣化加速手法の確立に取り組んだ。産総研は仮説であった劣化機構を実験的に確認することを通して、開発した劣化加速手法の合理性を示した。これにより、開発された劣化加速手法を実際の燃料電池の耐久試験へ適用して実用的耐久性を見通すことができ、家庭用燃料電池コージェネレーションの市場化へ繋がった。

キーワード：固体高分子形燃料電池、劣化加速試験、劣化機構解明、家庭用コージェネレーション

Durable polymer electrolyte fuel cells (PEFC) for residential co-generation application

– Elucidation of degradation mechanism to establish an accelerated aging test method of PEFC –

Kazumi TANIMOTO*, Kazuaki YASUDA, Zyun SIROMA, Tomoki AKITA and Tetsuhiko KOBAYASHI

Co-generation system using clean and compact PEFC which makes highly efficient power generation possible, promotes considerable energy savings at home since it provides both heat and electricity together. Therefore, its commercialization has been expected. The goal of 40000-hour-operation has been set as a practical target. In order to realize it, the durability of PEFC has been technologically prospected and the accelerated aging test protocol of PEFC has been developed within the frame of the consortium of PEFC makers, energy companies, academia and AIST. AIST has shown the rationality of the accelerated aging test protocol of PEFC through the experimental verification of hypothetical degradation mechanism. The application of the developed accelerated aging tests to actual fuel cells has made it possible to get a clear view of practical durability, and this has led to the commercialization of residential PEFC co-generation.

Keywords: Polymer Electrolyte Fuel Cell, accelerated test protocol, degradation mechanism, co-generation system for resident

1 はじめに (研究の背景)

水素と酸素を電気化学的に反応させ水の生成に伴い生ずるエネルギーを電気として取り出す燃料電池発電技術は、物質のもつ化学エネルギーを電気エネルギーに直接変換する技術であり、熱機関と異なり熱エネルギーを経由しないためカルノー効率の制約を受けることなく、高いエネルギー変換効率が期待でき実用化を目指して多くの研究が行われてきた。水素と酸素から水が生成する化学反応を利用するため、反応温度が高いほど反応が速く進みやすく効率の向上も可能である。また、燃料電池の生成排出物は水であることから、クリーンで高い地域環境適合性があるという特徴をもっている。

燃料電池は、1839年に英国の Grove 卿が行ったとされるガス反応実験で始まったと言われている。図1に示すよ

うに、希硫酸水溶液の二つの白金電極へそれぞれ水素ガ

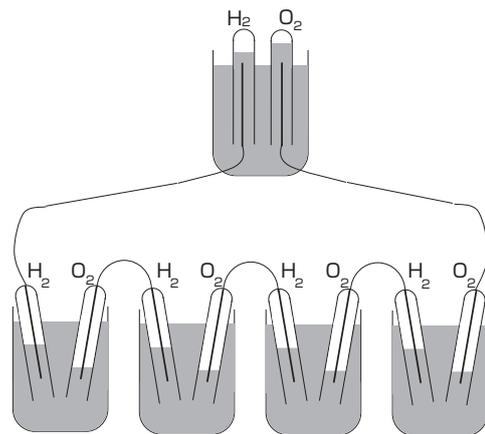


図1 Grove 卿の希硫酸水溶液でのガス電池実験
上部が水の電気分解。下部が燃料電池。

産業技術総合研究所 ユビキタスエネルギー研究部門 〒563-8577 池田市緑丘1-8-31

Research institute for Ubiquitous Energy Devices, AIST 1-8-31 Midorigaoka, Ikeda 563-8577, Japan * E-mail: tanimoto-k@aist.go.jp

Original manuscript received November 4, 2011, Revisions received December 8, 2011, Accepted December 14, 2011

スと酸素ガスで満たして直列に接続し、それにより発生した電気で電気分解を行う実験と思われる。電気化学プロセスを利用した発電手法は、その後の熱機関による発電方法の大幅な展開に比べて進展はしなかったが、当時の主力な燃料である石炭を活用した発電手法への技術展開の一つとして高温型燃料電池の基礎的研究が行われ、20世紀はじめに熔融塩や酸化物等を電解質とした燃料電池の研究が進められた。1921年には、熔融炭酸塩を電解質とする1.5 kWの高温燃料電池が実証されている。

現在の燃料電池の基本構造となる正負極の多孔質構造の電極を電解質ではさむ構成が、1933年に電解質としてアルカリ水溶液、電極としてニッケル焼結体を用いるBacon電池で実証された。燃料(水素ガス)としての気体、電解質としての液体、電極の固体から構成される三相界面で効率的な電極反応を進める実用的な燃料電池構成を示した意義は大きい。実用的燃料電池の基本デザインとなるBacon電池が、米国の宇宙開発で宇宙船用の発電装置として特殊用途ではあるが実用化され、その後スペースシャトルでの電源としてアルカリ型燃料電池が搭載された。

一方で実際の宇宙船用途で最初に用いられたのは、1965年 Gemini 5号での燃料電池で、それはアルカリ型ではなくカチオン交換膜を電解質としたタイプで、宇宙船の推力源で使用される純水素、純酸素を用いる燃料電池であった。その後、前記のように宇宙用としてはアルカリ型が主流となっていく。他方で Du Pont 社が、フッ素化炭素系のカチオン交換膜のナフィオンを開発したことにより性能が大きく向上した。1970年代に次世代発電技術としての民生用燃料電池システム開発が進められた。民生用途では、利便性から酸化剤ガスとして空気を用いることが好ましい。しかし、空気には二酸化炭素が含まれるためにアルカリ水溶液を電解質とする燃料電池では、二酸化炭素が溶け込み炭酸塩として蓄積されて性能低下を引き起こす課題があった。さらに、民生用の燃料電池では燃料の水素ガスも炭化水素から製造されるので、燃料ガスにも二酸化炭素が含まれる。そのため、民生用燃料電池開発は、二酸化炭素を除去する装置を加えるか、酸性電解質とすることが必要であった。そのため、アルカリ型と酸性のリン酸を電解質とした燃料電池の開発が並行して進められた。その後、長期の性能安定性の点からリン酸形燃料電池は民生用途として開発が進み、現在では100 kW程度の分散型発電システムとして発展して寿命としても6万時間程度、システムコストでも分散発電技術としての競争力のある技術として発展している。東日本大震災においても、停電時に代替の発電システムとして機能した例もあり^{注1)}、耐久性とコストが実用化のために必要な課題とも考えられる。

ナフィオン膜の開発後、1980年代後半に白金担持カーボンと水素イオン交換樹脂の電解質を混合し触媒としての白金表面を有効に利用して、使用する白金量を数分の1にする技術が開発された。これにより1990年代に米国、欧州を始め我が国でも民生用としての固体高分子形燃料電池(Polmer Electrolyte Fuel Cell: PEFC)の開発が開始された。分散型コージェネ用途や自動車用途等での開発計画が進められた。このように燃料電池には、長い開発の歴史があるが、実用化の例は限られている。実用化を目指した製品化のために、基礎研究から、開発、市場化に向けてそれぞれのフェーズで必要とされる研究の取り組みがある。産総研では、これらを基礎研究から製品化研究までを一貫して行う本格研究(Full Research)で取り組んでいる。燃料電池実用化を例とした本格研究の取り組みを紹介する。

2 燃料電池の実用化に向けて

燃料電池自体は水素と酸素を電気化学的に反応させて電気を取り出す発電デバイスであり、エンドユーザーが利用する製品の構成要素の一つである。そのため、燃料電池そのものは製品とは言えない。例えば、燃料電池自動車という製品で考えると燃料電池はその自動車を駆動させるエンジンであり、それを買い求めるかどうかは、燃料電池自動車という製品に対してのエンドユーザーの価値で判断されるであろう。その際に、エンジンとしての燃料電池の特徴であるクリーンで環境適合性に優れ効率的な発電システムであることが燃料電池自動車のもつ価値を高めることにはなるかもしれないが、いわゆる自動車としての価値はパワー等の走行性能および燃費等の経済性、価格で総合的に評価される。これまでの燃料電池技術開発では、実用化を目指して進めてきた。そこではその性能、コスト、耐久性について一つずつ取り組んできた。これは燃料電池技術がこれら3つを同時に解決できない技術的萌芽段階であったことに起因する。そのために研究開発段階から抜け出せない実状にあった。これは同時に内燃エンジン、二次電池等の競合技術に対して、燃料電池技術が常に未来の技術であったことを示すものでもあった。これは燃料電池技術だけの問題でなく、多くの次世代技術の基礎研究段階では実用化に向けた課題の同時達成が困難であるため、どこかに絞った課題で開発を進めることとなる。そのため目標とする課題開発が進むほど、他の技術課題が実用面で乖離していくという研究開発を進める上で常に研究開発者を悩ます難しさがある。

燃料電池技術では、これを克服するためには製品の燃料電池のサイズを小さくし技術課題のハードルを下げつ

つ、製品としての価値を損なわない方針で進める方法が試みられた。すべての製品に関してこの方法が有効とは言えないが、社会情勢からくる要請、あるいは製品のもつ特徴等から試行の可能性があった。PEFC を発電デバイスとして組み込んだ家庭用コージェネレーションシステムは、70℃程度で動作するPEFCが発電した電気と同時に発生する熱の冷却に用いられた排熱水を給湯する家庭内でのコージェネレーションが適用可能である。これは家庭内での省エネルギーの推進やCO₂排出量低減をとおした温暖化対策の役割をもつ製品として市場導入の可能性があると予想された。実際に、2003年にはガスエンジンを用いた家庭用コージェネレーションシステムが市場化され普及に至った先行事例がある。ガスエンジンの発電効率は20%台で電気に比べて熱供給が主体となる熱主電従供給となる。家庭でのエネルギー使用形態として、電化機器の比率が高まったことや我が国での高温多湿の気候風土を考えると、電気供給の比率の高い電主熱従供給の要求が高いと考えられる。そのため、コージェネレーションの発電デバイスには高い発電効率が求められる。PEFCの発電効率は30%台が期待できるので家庭用燃料電池コージェネレーションシステムの社会的受け入れの可能性が高いと予想される。実際に、1990年代以降の継続的なPEFC研究開発の進展に伴い、性能面ではおおむね発電効率30%台と、市場化の条件を満たしつつあったが、製品の耐久性については競合技術に比べて充分でなく、実用化に対応した耐久性確保の技術開発が必要であった。

この状況の中で2004年当時、2008年に燃料電池の本格普及を目指した家庭用燃料電池コージェネレーションを導入する方針が定められ、2005年度からモニター導入事業が進められるのと並行して、市場化のために必要となる耐久性向上に係る研究開発が求められた。その際、普及当初のPEFCの耐久性目標は、社会的な受け入れ性、システムコスト等から40,000時間とされた。低炭素エネルギー社会への移行という社会の変化のもと、これまでの競合技術に対して、燃料電池が小型化し技術課題のハードルを下げ、家庭用コージェネレーションとしての開発課題を耐久性に重点化することで市場化につなげる展開の考え方を図2に示した。

なお、PEFC技術の製品の展開として考えられる自動車用途、モバイル電源用途に対しても、その耐久性向上の技術開発は不可欠である。自動車用途では、使用環境の過酷さ、電源デバイスとしての急激な出力変動、短時間での起動等が想定され、その上実用面では稼働時間が停止時間に比べて短いと予想される。このような稼働条件の違いは耐久性確保の技術見通しを立てる際に異なった対応には

なるであろうが、PEFCの材料構成に大きな差はないので家庭用コージェネレーションシステムでの検討で得られる劣化現象、劣化メカニズムの知見は同じように適用可能と考えられる。

3 PEFCの劣化加速手法の目的と必要性

我が国のPEFC技術は、1990年代前半から国のプロジェクト、燃料電池システムメーカー等がそれぞれに技術開発を進めた。そのため、システムメーカーにはPEFC材料、構成、システムに関する各社固有の技術が蓄積された。2004年頃に、前述した省エネルギーの推進および地球温暖化対策としての家庭用燃料電池コージェネレーションの2008年市場化を目指す方向性が示されたが、40,000時間の耐久性を確保する技術に対して各社とも共通の課題の存在を認識しつつも技術情報交換が進まない状況にあった。特に、実用化の上で課題となる劣化現象に関しては、PEFCの運転条件が、材料、特性、電池構造に影響を与えることが予見されていたが明確ではなかった。

このような中で2008年PEFCの本格普及を目指すための耐久性に関する技術確立の一環として、2004年10月から3年6ヶ月のNEDOプロジェクト「PEFCスタック劣化基盤研究」が、スタックシステムメーカー、エネルギー供給会社、大学と産総研からなる産学官連携コンソーシアムで開始された。家庭用燃料電池コージェネレーションシステムの中核となる燃料電池の耐久性には40,000時間以上が必要とされていたが、2005年当時のPEFCの寿命は1万時間程度とされており大幅な耐久性向上技術が必要であった。燃料電池システムメーカーの所有する固有の技術情報を保持しながら共通する劣化課題を解明するために、各社ごとの燃料電池に対しての劣化加速手法の開発という目標

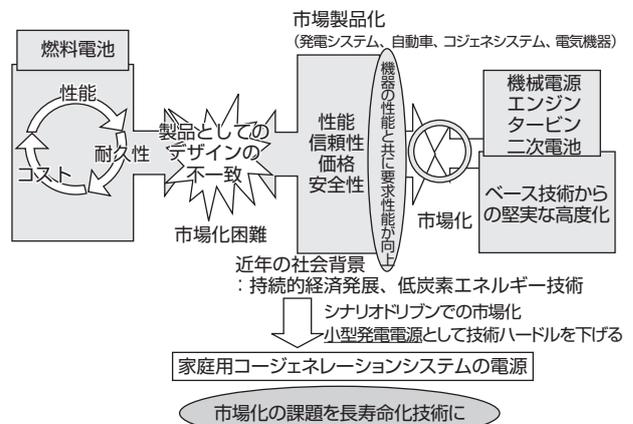


図2 燃料電池開発の過去の過程とそれを踏まえ市場化を目指した開発への展開

を設定して、劣化現象の解明の研究を進めるスキームでこのプロジェクトが実施された。40,000時間は実時間では4.6年程度あるため、短時間で40,000時間の耐久性を見通す技術としての劣化加速試験法の開発は、各社としても意義があると同時に、劣化加速試験法には科学的説明が必要であるため劣化要因解明が進められることにもなる。実際にプロジェクトでは、劣化加速試験方法による40,000時間の寿命確認だけが目的でなく、劣化要因解明も重要な開発課題であった。

このプロジェクトでは、2008年の市場化を予想される燃料電池コージェネレーションシステムの実用的な劣化加速試験法の技術確立のために、1年間での加速試験で、40,000時間を見通す劣化加速試験法の開発に取り組んだ。そのために、エンドユーザーに近いエネルギー供給会社が主導して、燃料電池コージェネレーションシステムでのPEFCの劣化に係る課題について、エネルギー供給会社、燃料電池システムメーカーとラウンドテーブルでの議論を通して、PEFCの劣化に関する優先課題を抽出して、劣化機構解明、劣化加速試験法の開発を目指した¹⁾。

4 劣化機構の検討

4.1 実電池・スタックの劣化要因と劣化加速法

プロジェクト開始時に、参画メンバーそれぞれが保有した電池特性の時間変化プロファイルのデータを図3に示す。電池の特性低下による劣化を4つのパターンに分けて検討した。

その中で(c)の加速劣化型のパターンは、定常的運転下の定出力が継続されるが、屈曲する時期が予測できない。屈曲点以降で急速に規格出力が得られない状態となるので、このパターンがコージェネレーションシステムに対してもっとも致命的と判断される。(a)の直線的な性能低

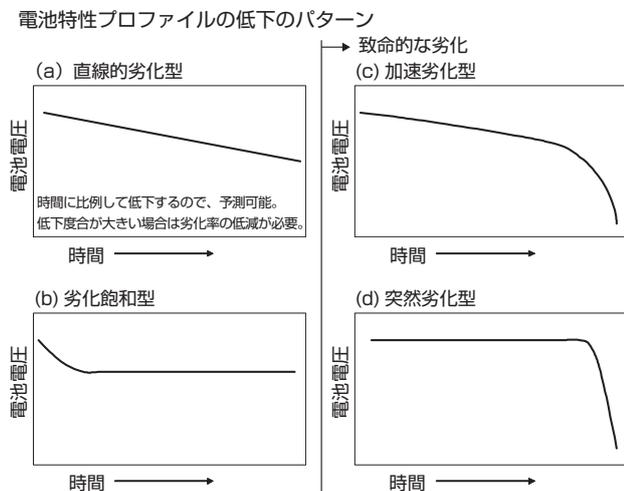


図3 電池特性の経時変化パターンでの劣化挙動の類型

下では、電圧低下率から寿命となる時期の予測が可能である。その時期が40,000時間より早ければ、それを抑制する必要がある。(d)のパターンについては、電池作製上の管理およびシステム構成の不具合等に起因する場合が多いと判断した。これらを踏まえて、各システムメーカーの電池特性の経時変化データ、発電による電池材料劣化の状況に関しての情報から判断して、以下の3つの要件を備えるものが当面の最重要課題であり、メカニズム解明も含めて最優先で取り組むべきものであると考えた。3つの要件とは①(c)の劣化加速型のパターンを呈すること、②電池電圧の低下傾向が飽和せず、40,000時間の耐久性を考えた場合にその影響が致命的であること、③現時点で劣化の評価方法および対策が明確でないものである。図4に示す「耐CO被毒性の低下」および「電極でのフラッディングの進行によるガス拡散性の低下」を当面の実用的な耐久性向上のための課題として選び出し、メンバー内で共通の認識とした。

これらの劣化要因を加速する劣化加速試験法として導入ガス切替試験法を提唱した。これは①PEFCのカソード（空気極）へ空気と窒素（不活性な雰囲気）を交互に導入する手法（手法1）、②PEFCのアノード（燃料極）へ水素→窒素→空気→窒素→（水素）のサイクルを繰り返す手法（手法2）である。両方法ともにカソードを高電位にすることでカソード触媒層の担持カーボンの表面が酸化されて担持カーボンが濡れやすくなり、触媒表面に滞留した水によるフラッディングが進行し、電極でのガス拡散性の低下につながると予測される。ガス切替による劣化加速試験法の科学的説明のためには、カーボンの腐食挙動についての材料面と腐食反応機構の解明も重要となる。

また、もう一つの劣化要因である「燃料極での触媒の耐CO被毒性の低下」については、これを加速条件とすることも検討されたが、実際のシステムではアノードガス中のCO濃度が数10ppmレベルで影響が生じることが確認されている。CO被毒を起こす要因の制御を精度良く実施できなければ実用的な劣化加速試験法とすることが困難であると判断し、これを要因としての劣化加速試験法につなげることは適当でないと判断した。これは、むしろ結果として発生する事象であるので、劣化の度合いを判断する際の指標となる。実際のPEFCのアノード触媒には、CO被毒に耐性をもたせるために通常は、被毒しやすい白金(Pt)触媒に替わって白金とルテニウム(Ru)を合金化した触媒が使用されている。しかし、この合金触媒でも耐CO被毒性の低下は発生しており、使用されているルテニウムが長期運転下でアノード触媒から溶出しているためと考えられる。また、同時に合金触媒中の白金の挙動も耐久性に係

る重要な因子となりうる。

4.2 実電池の劣化観察

劣化試験を行った実電池の微細構造をマイクロレベルで観察するために、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて電極触媒の構造観察を行った。TEM での観察にあたって実際に劣化試験を行った実電池から TEM 観察可能な試料を作製することが最初の課題となるが、劣化模擬条件で発電試験を行った電池を解体し、電解質膜 - 電極触媒接合体 (MEA) についてウルトラマイクロームにより薄片化した電子顕微鏡試料を作製した。この方法により電極触媒、電解質膜の構造をある程度保ったまま観察することができる。燃料不足、電位変動サイクル、高電位保持等のさまざまな条件での劣化試験後の試料について観察を行い^{[2][4]}、TEM 観察による粒子径分布測定から電極触媒粒子の粒子径が大きくなること、エネルギー分散型 X 線分光法 (EDS) でアノード PtRu/C 触媒から Ru が溶出し、PtRu 微粒子の組成が変化すること^[2]、また図 5 に示すように試験条件に依存して、電解質膜中に電極触媒中の金属粒子が析出する現象等が観察された。この電解質膜中に析出した粒子はアノード、カソードに供給するガスの種類や電解質膜の厚さの影響で、その粒子径分布と析出粒子の空間分布が変化することがわかった^[4]。図 5a、b はカソードの電位を 1.0 V に保持し、窒素ガスを供給して膜厚が 50 μm (図 5a)、175 μm (図 5 b) の電解質膜を用いたときのカソード近傍の TEM 像である。図中の下部が Pt/C 触媒層となっている。電解質膜の膜厚が薄い場合は、Pt/C 触媒層近傍に多く粒子が析出している。カソードに空気を供給した場合 (図

5 c、d) は、窒素を供給した場合と比較すると析出粒子が触媒層から離れた領域まで分布する。このことからアノードから膜内を透過する水素の膜内での濃度分布が、膜中で白金粒子の析出分布に影響を与えているものと考えられる。電子顕微鏡による観察では図 5 に示したような μm のスケールから、数 nm の電極触媒微粒子までの構造評価が可能であり、PEFC のような実用材料においても微細構造解析の有用性を示すことができた。近年の電子顕微鏡技術の進歩はめざましく Pt 単原子の観察等も可能であり、電極触媒の構造についてより詳細なデータが得られるものと考えられる。また、電子顕微鏡の空間分解能の向上と共に、電子エネルギー損失分光法 (EELS) の高感度化によりカーボンの電子状態を詳細に調べることも可能となっており、カソード触媒のカーボンの劣化状態についても詳細な情報が得られることが期待される。

4.3 モデルセルでの劣化メカニズムの解明

起動・停止動作が PEFC の劣化を促進するということは経験的に知られていたが、2005 年に米国の研究者が「逆電流メカニズム」によって劣化しているという説を提案した^[5]。これは、アノード内に空気が残留している状態で燃料の供給を開始すると、一つのセル内に、燃料のある領域とまだ酸素が残っている領域が同時に存在するような過渡状態ができてしまい、その結果、酸素残存領域で局所的に逆向きの電流が生じるとともに、カソードの電位が局所的に高電位となり、電極材料であるカーボンの腐食をもたらすというものである。このような現象は、セルを外から観測するだけでは測定できないため、我々はこの「逆電流メカニズム」

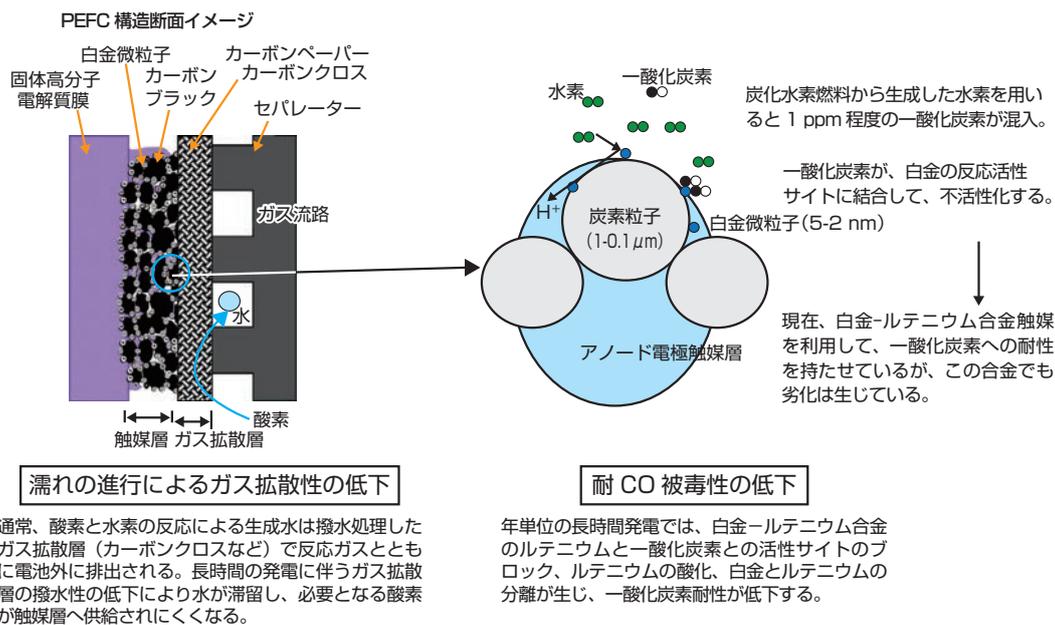


図 4 スタック劣化のために重点的に取り組むべき二つの課題

プロジェクト参画の企業保有の発電データを基に電池性能低下に係る劣化メカニズムとしての重要な二つの課題を抽出。

の実証のため、電極を微小な多セグメントに分割した「100分割セル」（図6）を作製し、一つのセル内の発電電流分布、局所電位分布の経時変化を測定できるようにし、何種類かのガス切り替え過渡状態を作り出して測定を行った。その結果、「逆電流メカニズム」で想定されているタイプの過渡状態では、局所的に約1.6Vという異常な高電位（通常の運転であれば材料は1Vより高い電位にはさらされない）が生じていることを実測することに成功した^[6]。また、これ以外のタイプの過渡状態の測定から、我々の提案している劣化加速試験での条件と密接に関連する二つの現象を見出した。一つは、アノードガスを窒素から燃料に切り替えた場合でも「逆電流メカニズム」と同様にカソード劣化をもたらしうる高電位が生じること、もう一つは、カソードガスを窒素から空気に切り替えた際に、1V以下の電位領域内ではあるもののアノードが局所的に高い電位（約0.7V等）になることである。これらはそれぞれ「劣化加速手法2」と「劣化加速手法1」で起きている現象を理論的に説明可能にする研究成果となった。ここで、カソードガス切り替え実験においてアノード局所電位が例えば0.7Vに上昇する現象は、アノード触媒に含まれるルテニウムが溶出するという点で劣化要因であるということは論をまたないが、1V以下であるためカーボン材料に対しては無害であると考えられていた。しかし、カーボンの腐食速度に影響を与える因子を詳細に調べる目的で、ピーカーセルを用いた基礎的試験を行ったところ、これまでほとんど腐食をもたらさないと考えられていた1V以下の領域においても、電位の変動がカーボン腐食の促進要因となることを見出した^[7]。この知見も併せて考えると、「劣化加速手法1」での劣化はルテニウム溶出のみならずカーボン腐食も加速されていることがわかった。

PEFC カソードでは劣化に伴い有効な白金触媒表面積が減少するが、これは白金の溶解による消失や粒径増大

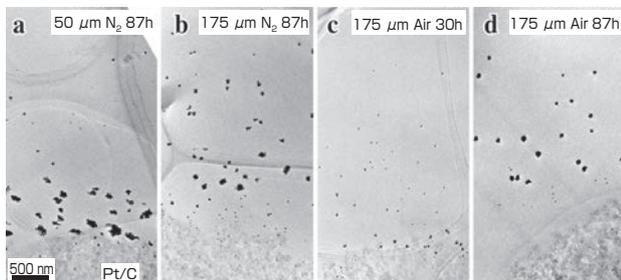


図5 電位保持による劣化試験を行った後のPt/C電極触媒層と電解質膜界面付近の電子顕微鏡像
 (a) 50 μmの電解質膜を使用し、カソードに窒素を供給し87時間1.0Vで保持。(b) 175 μmの電解質膜を使用し、カソードに窒素を供給し87時間1.0Vで保持。(c) 175 μmの電解質膜を使用し、カソードに空気を供給し30時間1.0Vで保持。(d) 175 μmの電解質膜を使用し、カソードに空気を供給し87時間1.0Vで保持。

と、担体カーボンの腐食に伴う脱落や凝集がある。我々はこれらの現象を調べるため、「その場観察」に近い知見が得られると考えられる「同一場所観察」手法を考案し、モデル電極上の白金粒子の脱落・凝集の顕微鏡観察（AFM、SEM）を行うとともに、白金の存在がカーボン腐食を促進する現象をとらえた^{[8][9]}。これらの成果は、劣化加速条件下で起きている劣化現象を正確に把握する上での基礎的な貢献となったと考えている。

5 劣化加速手法開発から商品化へ

劣化要因としての「電極でのフラッディングの進行によるガス拡散性の低下」を加速的に進行させて劣化を加速する試験方法として、二つのガス切替法を提案した。カソードでの水の滞留によるフラッディングの現象は、触媒担持カーボン表面での親水性官能基の生成によると予想された。その親水基の生成には開放電圧である1V程度を放置しておいてもカーボンの酸化を大きく促進させることはないが、カソードガスやアノードガスの切替での電位変動を起こすことで、そのような官能基の生成をもたらすことが示唆された。また、ガス切替の条件によっては1.6V程度の高電位も発生することがモデル電池の実験から確認され、これらのガス切替法による劣化加速手法の合理性が説明される。触媒層のガス拡散性の低下は、触媒担持カーボンの電気化学的反応に起因すると考えられた。アノードにおけるルテニウムの溶出現象はモデル電池の発電後の電解質膜や電極触媒層等の分析・観察からも確認できた。これらの挙動が、白金-ルテニウム合金触媒の耐CO被毒性を時間とともに低下させていると考えられる。アノードガス切替条件では、アノードの電位上昇が確認された。この加速条件は、定常発電条件では起こりえないと考えられていたが、局所的なガス組成の分布が電位上昇を引き起こすことから、アノード触媒のルテニウムの溶出を加速していると考えられた。

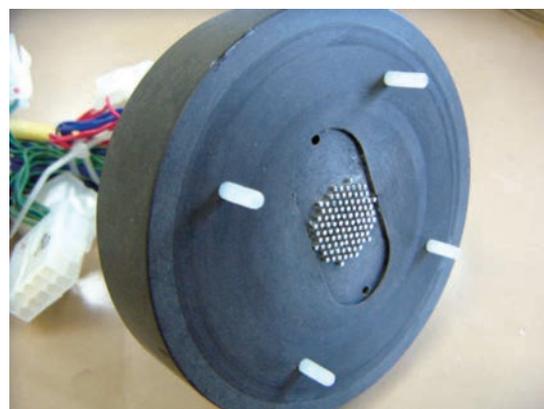


図6 部分電流・局所電位測定用に作製した「100分割セル」の分割電極部外観

表1 エネファームの補助金による導入実績

	都市ガス仕様 / 台	LPG仕様 / 台	合計設置台数 / 台
平成21年度	3,681	1,349	5,030
平成22年度	3,969	1,016	4,985
平成23年度	10,526	1,911	12,437
総計	18,176	4,276	22,452

(平成23年度については、平成23年12月27日までの申請で受理されたもの)

家庭用PEFCコージェネレーションシステムの燃料電池は1kW程度の燃料電池を発電源としている。この燃料電池にガス切替法による劣化加速試験を適用して、その耐久性が評価された。その結果、それぞれの燃料電池システムメーカーの燃料電池に関して、カソードガス切替法では加速倍率7倍程度が得られるとともに、アノードガス切替法では100倍程度の加速効果を確認できた。このプロジェクトにより、家庭用PEFCコージェネレーションシステムを製造するそれぞれのメーカーが、この劣化加速試験法での試験から40,000時間の耐久性を確認でき、市場化の道筋がつけられた。エネルギー供給会社、燃料電池システムメーカーは、家庭用PEFCコージェネレーションシステムの普及を図るため、このシステム商品機にエネルギーとファーム＝農場を合わせてエネファームとの統一名称を与えた。エネファームは2009年5月に市場化されて、表1に示すような普及が進んでいる。

6 おわりに

次世代技術としての燃料電池の研究を進めてきた筆者らには、常に次世代の技術と言われていた燃料電池がエネファームとして商品化されたことは、これまで研究を継続してきた者として喜ばしいことである。次世代技術であった燃料電池が商品化できた要因として、エコ志向の社会状況での家庭用コージェネレーション市場が形成しつつある初期段階であること、この市場内でまず導入されたガスエンジン技術に比較して燃料電池の発電効率が高いことに優位性があったことであろう。家庭内でのエネルギー利用における電主熱従の傾向が高まっているので、発電効率の高さは電気を主とする電気と熱のバランスからも適用性が高く、商品としてみてガスエンジンコージェネレーションとの差別化が可能であった。また二酸化炭素削減対策ならびに災害対策で省エネルギーへの関心が、家庭用コージェネレーションの市場形成を加速した面もある。さらにエネファームの商品化には産学官連携のプロジェクトによる技術開発も重要であった。これまで市場化に近い製品に関して、メーカーとしては固有情報の共有化の基に技術開発を進めるというインセンティブは大きくない。今回の場合、家庭用コージェネレーション市場という新たな

市場形成を目指し、エネルギー供給会社が参画した垂直連携であり、産総研も参画して固有の技術情報の配分が管理され、開発された情報の共有化が進み、研究開発に対してのリスク低減等の好ましいインセンティブが働いたと考えている。

現在では補助金によりエネファームの普及が広がっているが自立して普及するためには、さらなる低コスト化、信頼性や耐久性の向上が望まれる。そのためには、燃料電池システムメーカーでの家庭用コージェネレーションシステムの設計面からの対応と同時に、PEFC本体の性能および耐久性の向上や低コスト化技術の対応も図ることが必要である。産総研としての可能な限りの貢献を果たしたいと考えている。

謝辞

産学官連携プロジェクト「PEFCスタック劣化基盤研究」は、2004年10月から2008年3月まで、NEDO（独立行政法人・新エネルギー産業技術総合開発機構）の委託事業で実施したもので関係各位に感謝いたします。また、このプロジェクトの実施者である以下の機関（実施時の名称）にも深く感謝します。東芝燃料電池システム(株)、三洋電機(株)、松下電器(株)、東京ガス(株)、大阪ガス(株)、新日本石油(株)、京都大学、横浜国立大学、同志社大学。

注1) <http://www.fujielectric.co.jp/about/news/11041101/index.html>

参考文献

- [1] NEDO成果報告書「平成17年度～平成19年度成果報告書 固体高分子形燃料電池実用化戦略的技術開発 基礎的・共通的課題に関する技術開発 固体高分子形燃料電池スタックの劣化・解析基盤研究（スタック劣化メカニズム解明に関する基礎的支援研究）」管理番号 100012431。NEDOホームページよりダウンロード可能。
- [2] A. Taniguchi, T. Akita, K. Yasuda and Y. Miyazaki: Analysis of electrocatalyst degradation in PEMFC caused by cell reversal during fuel starvation, *J. Power Sources* 130, 42-49 (2004).
- [3] K. Yasuda, A. Taniguchi, T. Akita, T. Ioroi and Z. Siroma: Platinum dissolution and deposition in the polymer electrolyte membrane of a PEM fuel cell as studied by potential cycling, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8, 746-752 (2006).
- [4] T. Akita, A. Taniguchi, J. Maekawa, Z. Siroma, K. Tanaka, M. Kohyama and K. Yasuda: Analytical TEM study of Pt particle deposition in the proton-exchange membrane of a membrane-electrode-assembly, *J. Power Sources* 159, 461-467 (2006).
- [5] C.A. Reiser, L. Bregoli, T.W. Patterson, J.S. Yi, J.D. Yang, M.L. Perry and T.D. Jarvi: A reverse-current decay mechanism for fuel cells, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 8, A273-A276 (2005).
- [6] Z. Siroma, N. Fujiwara, T. Ioroi, S. Yamazaki, H. Senoh, K. Yasuda and K. Tanimoto: Transient phenomena in a PEMFC during the start-up of gas feeding observed with a 97-fold segmented cell, *J. Power Sources*, 172, 155-162 (2007).
- [7] Z. Siroma, M. Tanaka, K. Yasuda, K. Tanimoto, M. Inaba and A. Tasaka: Electrochemical corrosion of carbon materials in an aqueous acid solution, *Electrochemistry*, 75, 258-260 (2007).

- [8] Z. Siroma, K. Ishii, K. Yasuda, Y. Miyazaki, M. Inaba and A. Tasaka: Imaging of highly oriented pyrolytic graphite corrosion accelerated by Pt particles, *Electrochem. Commun.*, 7, 1153-1156 (2005).
- [9] Z. Siroma, K. Ishii, K. Yasuda, M. Inaba and A. Tasaka: Stability of platinum particles on a carbon substrate investigated by atomic force microscopy and scanning electron microscopy, *J. Power Sources*, 171, 524-529 (2007).

執筆者略歴

谷本 一美 (たにもと かずみ)

1984年工業技術院大阪工業技術試験所入所。2001年産業技術総合研究所産学官連携部門関西産学官連携センター溶融炭酸塩形燃料電池連携研究体連携研究体長。2004年ユビキタスエネルギー研究部門副研究部門長、燃料電池機能解析研究グループ長を兼務。現在、同部門イオニクス材料研究グループ長を兼務。1995年溶融炭酸塩形燃料電池での40,000時間の連続発電試験を達成し劣化要因の解明を行い、耐久性向上の材料研究に従事。2004年から2007年まで、この論文での固体高分子形燃料電池スタックの劣化機構基盤解析プロジェクトの取りまとめを担当した。



安田 和明 (やすだ かずあき)

1994年工業技術院大阪工業技術研究所入所。2001年産業技術総合研究所生活環境系特別研究体小型燃料電池研究グループ。2004年ユビキタスエネルギー研究部門次世代燃料電池研究グループグループ長。現在、環境・エネルギー分野研究企画室室長。入所時から、高分子膜の燃料電池に係る基礎研究を進め、この論文での固体高分子形燃料電池スタックの劣化機構基盤解析プロジェクトに先立ち2001年からPEFC劣化要因解明の産学官連携プロジェクトで、劣化に関しての実施内容に対して基礎研究面で支援し、それらを踏まえ実用面での課題設定を提言した。



城間 純 (しろま じゅん)

1996年京都大学大学院工学研究科修士課程修了。同年工業技術院大阪工業技術研究所入所。固体高分子型燃料電池の性能向上・劣化要因解明のため、主として電気化学的手法による材料やセルの評価に従事。2008年博士(工学)(京都大学)。現在、産業技術総合研究所ユビキタスエネルギー研究部門次世代燃料電池研究グループ主任研究員。この論文ではモデルセルを用いた劣化現象解明を担当。



秋田 知樹 (あきた ともしき)

1998年大阪大学工学研究科応用物理学専攻博士後期課程修了(博士(工学))。同年大阪工業技術研究所(現産業技術総合研究所)特別研究員、1999年大阪工業技術研究所入所。2001年産業技術総合研究所生活環境系特別研究体ナノ界面機能科学研究グループ、2004年ユビキタスエネルギー研究部門ナノ材料科学研究グループ主任研究員。分析電子顕微鏡による機能材料の構造解析に関する研究に従事。この論文では、燃料電池材料の電子顕微鏡による劣化解析を担当。



小林 哲彦 (こばやし てつひこ)

1984年工業技術院大阪工業技術試験所入所。2001年生活環境系特別研究体系長。2004年ユビキタスエネルギー研究部門研究部門長。この論文での固体高分子形燃料電池スタックの劣化機構基盤解析プロジェクトの発足に際し、経済産業省、NEDO、燃料電池システムメーカー、エネルギー供給会社、大学等の関係機関との調整総括。



査読者との議論

議論1 “製品”と“商品”の違い

質問 (五十嵐 一男:国立高等専門学校機構)

本文中で“製品”と“商品”の二つを使っていますが、これらを立て分けて使っているように思われる箇所と、そうでない場合があるように見受けられます。この論文では、立て分けることが重要と考えますので検討をお願いします。

回答 (谷本 一美)

この論文では“製品”は、燃料電池コジェネシステム、燃料電池自動車等、燃料電池を組み込んだもの、“商品”とは市場化されたもので、現時点では家庭用コージェネレーションシステムの「エネファーム」としております。“製品”が市場化される際に性能、耐久性等の機能にコストを加えて一般に受け入れられるものが“商品”となると考えています。

ご指摘のように「6.おわりに」の章で2箇所、この基準で入替わった箇所がありましたので、本文のように修正しました。

議論2 溶融炭酸塩形燃料電池

質問 (五十嵐 一男)

2.の第2段落において「・・・、あるいは製品のもつ特徴等から試行の可能性があった。」とありますが、この試行とは何を意味しているのでしょうか。

回答 (谷本 一美)

分散型燃料電池発電の一つである溶融炭酸塩形燃料電池について述べたものです。現在、日本では、米国のFCE社で開発された技術を丸紅(株)が分散型発電システムとして市場化を試み、日本燃料電池発電機を設置し、いくつかの導入実証試験を行いました。その発電機も終了して日本では行われていません。この技術開発に20年間携わったものとして、残念でなりません。他の燃料電池に比べて優れた性能を有していると思っております。海外では実証導入が進められており、市場化へ向けたプロセスの面で検討され、この技術の再開の可能性を信じ、このような記述にしております。

議論3 固体高分子形燃料電池の劣化パターン

質問 (五十嵐 一男)

4.1の第1段落において「(c)の劣化加速型のパターンがコージェネレーションシステムに対してもっとも致命的と判断される」とありますが、何故そのように判断されるのか、もう少し詳細に記載されては如何でしょうか。

回答 (谷本 一美)

メーカーおよびエネルギー供給会社の経験データに基づいています。コージェネレーションシステムでのシステム制御の柔軟性、適合性については、個別のシステム設計が異なっているようです。ダメージの度合い等で判断しているようです。

議論4 燃料電池の実用化に向けてのシナリオ

質問 (村山 宣光:産業技術総合研究所先進製造プロセス研究部門)

2. 燃料電池の実用化に向けての章の第2段落目の冒頭「燃料電池技術では、・・・技術課題のハードルを下げつつ・・・」と記載されていますが、具体的にはどのような技術課題をどのように下げたのでしょうか。

回答（谷本 一美）

燃料電池は、かつては分散型電源を目標として導入され大型化することも技術課題とされていました。結果として、この大型化に伴うコスト高も派生しています。部材の大型化は、新たなプロセッシング開発の課題も伴います。小型電池であれば、製造技術もラボレベルからの延長にあることからハードルがいくらか下がるとの意味で用いております。

議論5 固体高分子形燃料電池の劣化機構

質問（村山 宣光）

導入ガス切替試験法によって、「電極でのフラッディングの進行によるガス拡散性の低下」と「耐CO被毒性の低下」が加速されると整理した方が、素直ではないでしょうか。この整理を前提にすると、4.1実電池・スタックの劣化要因と劣化加速法の3段落目では、導入ガス切替試験法によって耐CO被毒性が低下する機構を説明されたほうがよいと思います。

回答（谷本 一美）

プロジェクトでは二つの劣化要因を選定して進めましたが、本文中でも記しているように「耐CO被毒性の低下」を加速させる要因を十分に制御することができませんでした。ご指摘のように論文の流れとして二つの因子を挙げたのであれば、それに続くように論理展開をすべきとは思いますが、この論文が研究手法の取組みおよびプロセス等を示すとの観点に立って、このようにしております。また、「耐CO被毒性の低下」を受けて劣化加速法として具体的に、燃料中のCO含有量を調整し、劣化度合いを変化させることが考えられましたが、数千時間内では、期待した結果になりませんでしたのでこの論文の表記となっています。

議論6 固体高分子形燃料電池の劣化加速試験の標準化

質問（村山 宣光）

導入ガス切替試験法は、標準化されているのでしょうか。

回答（谷本 一美）

実際の加速試験になるには、開発された劣化加速手法を標準条件での試験と比較して加速係数を求めることが必要になると考えられます。実時間の試験数が多くありませんので、今後劣化加速法での試験も含めて十分なデータを収集する必要があると思われま