

固体高分子形燃料電池における不純物被毒の分析*

(第2報, 被毒予測式と被毒係数を用いたメタノール改質ガス被毒の評価)

成澤和幸^{*1}, 林田守正^{*1}, 倉嶋大輔^{*1}
室岡絢司^{*2}, 若林克彦^{*2}, 紙屋雄史^{*3}

Analyses on a Declining Performance of PEMFC with Fuel Containing Impurities (2nd Report, Characteristic Evaluation of Methanol Reforming Type Fuel Cells)

Kazuyuki NARUSAWA^{*4}, Morimasa HAYASHIDA, Daisuke KURASHIMA,
Kenji MUROOKA, Katsuhiko WAKABAYASHI and Yushi KAMIYA

^{*4} Environment Research Department, National Traffic Safety and Environment Laboratory,
7-42-27 Jindaiji-Higashimachi, Chofu-shi, Tokyo, 182-0012 Japan

This paper covers our investigation into a decline in performance resulting from use of fuel containing impurities in methanol reforming type FCs. The investigations conducted and their results are as follows: 1) Various experiments and analyses were conducted to determine the adverse effects of CO, HCHO, HCOOH, and CH₄ on the performance of the FC; 2) In the case of HCHO and HCOOH poisoning, performance became worse when Ru was added to the FC catalytic-electrode; 3) The quantities of the partial pressure decline phenomenon of hydrogen gas caused by mixing CO₂ and N₂ gases appeared to be the same; 4) The progress of poisoning with the reforming gas was complex; however, explanation became possible by taking CO poisoning and the influence of the partial pressure decline phenomenon of hydrogen gas into consideration.

Key Words: Fuel Cell, Electric Vehicle, Catalyst, Methanol, Reformer

1. 結 論

近年, 化石燃料枯渇・地球温暖化・大気汚染・酸性雨などの, いわゆるエネルギー環境問題が大きな話題となっており, 自動車業界に対しては従来の内燃機関に代わるクリーンな動力源を搭載した自動車の開発が求められている⁽¹⁾. 本論文では, その代替方式として現在注目されている燃料電池自動車^{(2), (3)}において, メタノール改質法を燃料供給方法として採用する際に大きな問題となっている, 不純物を含む水素燃料⁽⁴⁾に起因する燃料電池発電特性の悪化について評価を行った結果を報告する. 具体的検討項目は以下の通りである.

- 1) 水素燃料への不純物混入による燃料電池発電特性悪化の程度の把握 (一酸化炭素, ホルムアルデヒド, ギ酸, メタンの影響)

- 2) メタノール改質器生成模擬ガスによる燃料電池発電特性悪化の程度の把握 (水蒸気改質模擬ガス, オートサーマル改質模擬ガスについて)

なお, 本研究においては, 自動車搭載用として最も実績のある固体高分子形燃料電池 (PEMFC) ⁽⁵⁾を対象として, 種々の実験的・解析的検討を行っている.

2. 固体高分子形燃料電池の実験装置

本研究において実験に用いる PEMFC を図 1 に示す. この FC を, 図 2 に示す特性評価装置 (司測研製 GT100) に組み込み, 表 1 に示す運転条件のもと種々の検討を行う. なお, 表中における燃料や空気の利用率とは, 燃料電池に供給したガスのうち発電に寄与する割合の事である. 固体高分子膜としてはポリテトラフルオロエチレンの延伸多孔質膜とイオン交換樹脂を複合化したものを用いており, これを触媒層との接合界面を良好にコンタクトさせ膜電極接合体とし, さらに, カーボンクロスベースのガス拡散層を背面に設置している.

* 原稿受付 2002年9月27日.

^{*1} 正員, (独)交通安全環境研究所 (〒182-0012 調布市深大寺東町7-42-27).

^{*2} 国土館大学工学部 (〒154-8515 東京都世田谷区世田谷4-28-1).

^{*3} 群馬大学教育学部 (〒371-8510 前橋市荒牧町4-2).

E-mail: narusawa@ntsel.go.jp

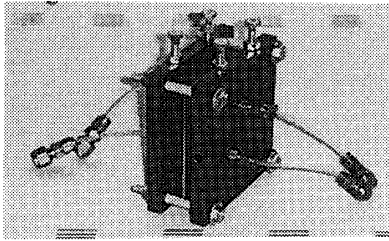


Fig. 1 PEM Fuel Cell Used for Our Investigations

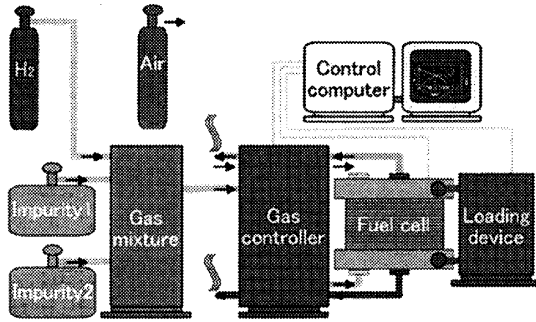


Fig. 2 FC Characteristic Evaluator (SOKKEN GT100)

Table 1 FC Specifications and Experimental Conditions

Item	Specifications, Setting
Catalytic electrode (Pt type FC) or Catalytic electrode (Pt-Ru type FC)	Anode: 10cm ² , 0.3mg Pt/cm ² Cathode: 10cm ² , 0.3mg Pt/cm ² or Anode: 10cm ² , 0.3mg Pt/cm ² Cathode: 10cm ² , 0.45mg Pt-Ru/cm ²
Operating pressure	1bar
Operating temperature	70°C
Flow rate (Constant)	Fuel 50cm ³ /min, no-Humid (Fuel Utilization = 35% at 250mA/cm ²) Air 400cm ³ /min, Humid (Air Utilization = 10% at 250mA/cm ²)

3. メタノール改質器において生成するガス成分

燃料電池自動車への水素燃料供給方法としてメタノール改質方式を採用した場合、不純物を多く含んだ水素が生成するため、純粋水素を燃料とする際と比較して発電特性が大幅に悪化してしまう。本章では、自動車用メタノール改質器において生成するガス成分についての検討結果をまとめる⁽⁶⁾。

水蒸気改質法 (Steam Reforming: STR) の改質プロセスを図 3 に、オートサーマル改質法 (Auto Thermal Reforming: ATR) のそれを図 4 に示す。プロセスは通常、改質部と一酸化炭素低減部に分類できるが、それぞれを経た後のガス成分について、中間反応をも含めた化学反応式の調査結果を元に順次予測を行っている。

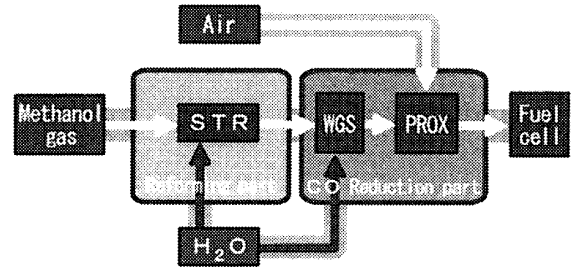


Fig. 3 Methanol Reforming Process (STR)

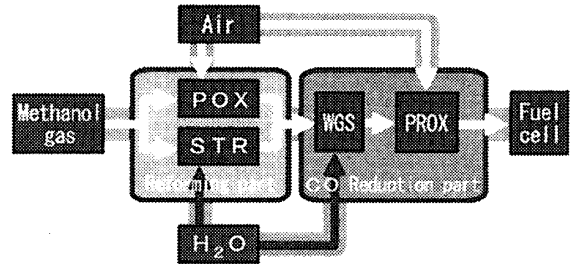


Fig. 4 Methanol Reforming Process (ATR)

Table 2 Estimated Generated Gas (STR)

After reforming (in dry state)	H ₂ (75%), CO ₂ (24%), CO (0.5~1%), HCOOCH ₃ (minute quantity), HCOOH (m.q.), CH ₃ OH (m.q.), etc.
After CO reduction treatment (in dry state)	H ₂ (72%), CO ₂ (24%), N ₂ (4%), CO (50~100ppm), CH ₄ (m.q.), O ₂ (0.5%), HCOOCH ₃ (m.q.), HCOOH (m.q.), CH ₃ OH (m.q.), etc.

Table 3 Estimated Generated Gas (ATR)

After reforming (in dry state)	H ₂ (67%), CO ₂ (23%), N ₂ (8%), CO (2%), HCHO (minute quantity), HCOOCH ₃ (m.q.), HCOOH (m.q.), CH ₃ OH (m.q.), etc.
After CO reduction Treatment (in dry state)	H ₂ (65%), CO ₂ (24%), N ₂ (11%), CO (50~100ppm), CH ₄ (m.q.), O ₂ (0.5%), HCHO (m.q.), HCOOCH ₃ (m.q.), HCOOH (m.q.), CH ₃ OH (m.q.), etc.

STR, ATR 採用時の予測結果をそれぞれ表 2, 3 に示す。なお、本検討では ATR 法における水蒸気改質：部分酸化改質 (Partial Oxidation: POX) の採用比率を、STR 反応において必要な熱量を POX の発熱分で完全に補う様に約 79 : 21 と設定している。両者とも、生成ガスに CO を含む種々の不純物が混入していることが確認できる。

4. 種々の不純物がもたらす発電特性への悪影響

本章では、前章において検討を行った改質器から生成するガス成分のうち、特に影響があると思われる CO, HCHO, HCOOH, CH₄に着目し、これが FC の発電特性に与える悪影響の程度を把握するために行った種々の実験的・解析的検討結果をまとめる。ここでは、通常の Pt 触媒電極型 FC と、Pt-Ru 触媒電極型 FC の発電特性の比較検討を中心に種々の評価を行う。

4.1 一酸化炭素の影響の確認

はじめに、改質器から生成する主たる不純物である一酸化炭素の影響について確認する。電圧-電流特性に関する実験と解析結果を図 5 に示す。なお、実験においては、被毒現象が平衡状態に達した後(被毒物質混入後 3 時間後)の計測データを採用している。解析においては、CO 添加濃度 0ppm と 50ppm のデータをもとに後述する被毒予測式⁽⁷⁾の係数を求め、他の濃度の被毒量を予測している。予測式の詳細については、以下の通りである。

不純物の触媒吸着が H₂ と比較して極めて強く、これの吸着の際は他の妨害を受けずに直接電極に衝突すると仮定すれば、図 6 に示すように、不純物添加供給時において次式が成立する。

$$dv/dt = kp(v_s - v) - cv \quad \dots\dots\dots(1)$$

v: 不純物吸着量, v_s: 飽和吸着量, p: 不純物濃度, k: 不純物吸着速度定数, c: 不純物飽和吸着時の脱離速度

この場合、平衡状態 (dv/dt = 0) では次式が成立する。

$$kp(v_s - v_{e(lm)}) = cv_{e(lm)} \quad \dots\dots\dots(2)$$

v_{e(lm)}: 不純物平衡吸着量

また、上式を変形することで以下の式が導かれる。

$$v_{e(lm)} + v_{e(H_2)} = v_s \quad \dots\dots\dots(3)$$

$$kp v_{e(H_2)} = c(v_s - v_{e(H_2)}) \quad \dots\dots\dots(4)$$

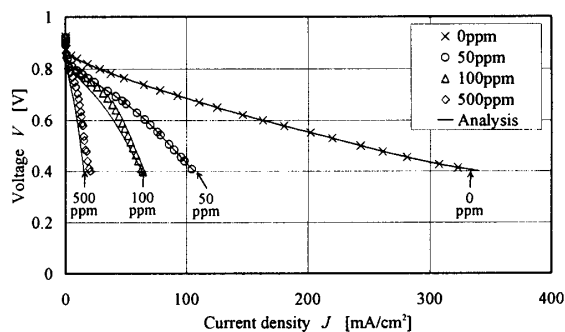
$$v_{e(H_2)} = v_s / (Kp + 1) \quad \dots\dots\dots(5)$$

$$K = k / c \quad \dots\dots\dots(6)$$

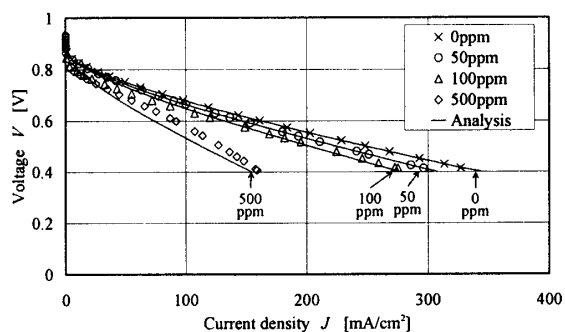
$$J = a_{(H_2)} v_{e(H_2)} = a_{(H_2)} v_s / (Kp + 1) \quad \dots\dots\dots(7)$$

v_{e(H₂)}: 水素平衡吸着量, a_(H₂): 水素吸着量と発生電流量間の比例定数, K: 被毒係数, J: 被毒予測式による発生電流計算値

現状の改質器から発生する 50~100ppm 程度の CO に対しては、当然ながら触媒に Ru を添加することで対処できている^{(8), (9)}。



(a) Using Pt Catalytic-Electrode



(b) Using Pt-Ru Catalytic-Electrode

Fig. 5 Concentration dependence of CO Poisoning (70°C, 1bar)

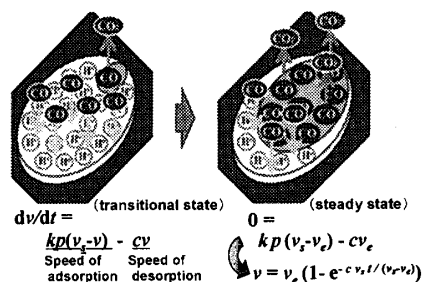
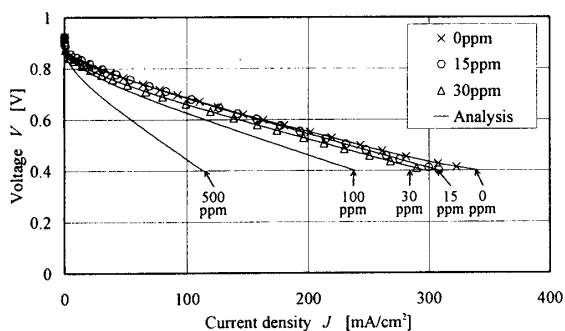


Fig. 6 Concept of the Analysis (Example: CO Poisoning)

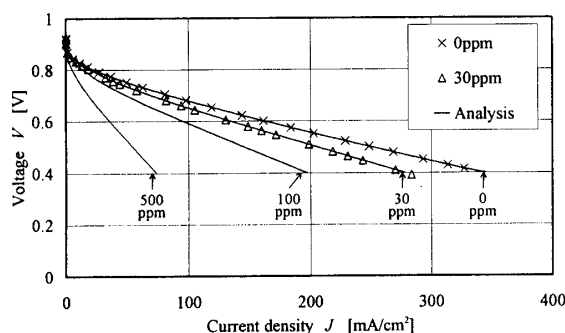
4.2 ホルムアルデヒドとギ酸の影響

ホルムアルデヒドやギ酸は、メタノールを改質して水素を発生させる際の間生成物であり⁽¹⁰⁾、水蒸気が十分に存在する STR 法を採用した場合には定常状態においてはほとんど発生しないものの、POX 法や ATR 法の採用時には改質ガスに微量が混入することが報告されている⁽¹¹⁾。また、STR 法においても運転初期や負荷変動時に若干発生する可能性がある。

被毒の程度を把握するための実験・解析結果を図 7, 8 に示す。CO と比べてその影響は小さいものの、被毒の影響は無視できないと言える。ここで、両物質とも Pt-Ru 型を用いる事で特性が悪化していることが着目すべき点であると言える。したがって、触媒への Ru の添加は、ホルムアルデヒド被毒やギ酸被毒に対しては逆効果であると言えよう。

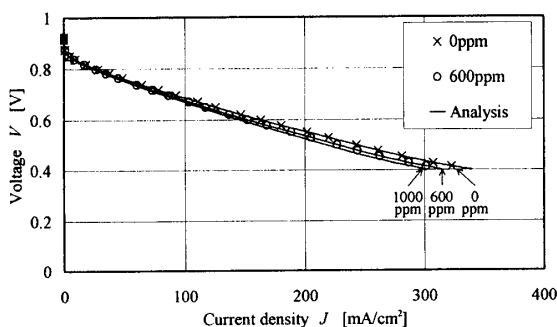


(a) Using Pt Catalytic-Electrode

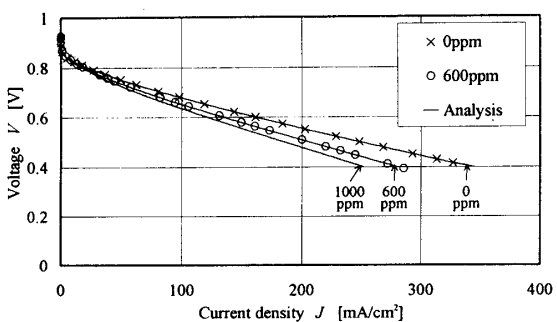


(b) Using Pt-Ru Catalytic-Electrode

Fig. 7 Concentration dependence of HCHO Poisoning (70°C, 1bar)



(a) Using Pt Catalytic-Electrode



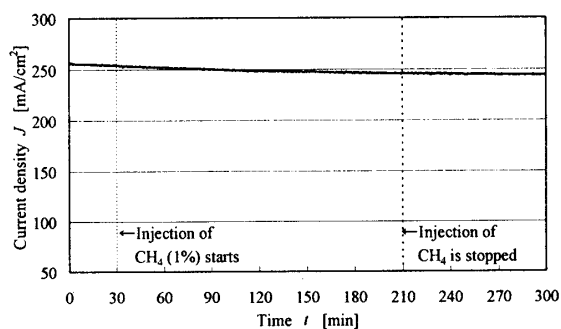
(b) Using Pt-Ru Catalytic-Electrode

Fig. 8 Concentration dependence of HCOOH Poisoning (70°C, 1bar)

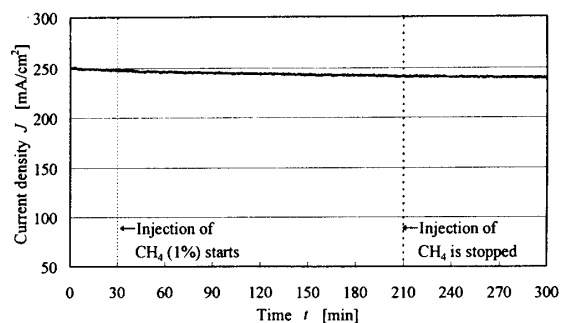
4・3 メタンの影響 メタンは、改質器の CO 低減部において微量ながら発生する⁽¹²⁾。また、CO ほど強くはないものの、Pt や Ru に吸着する物質であることが知られている⁽¹³⁾。

ある時刻にメタンを添加供給し、その後添加を停止させる際の発電特性を図 9 に示す。第一段階としてメタンを 100ppm ほど添加させたが、発電量の低下が確認できなかったため、添加量を 1% として再度実験を行った。なお、改質器からこれほど高濃度のメタンが発生することは実際にはあり得ないため、これは加速的な添加実験といえるが、この場合においても発電量の低下は確認できない。したがって、PEMFC の発電時におけるメタンの触媒への吸着作用は、無視して良い程度であると思われる。

4・4 被毒の程度の比較と評価 前節までの検討では、一酸化炭素、ホルムアルデヒド、ギ酸、メタンなどの不純物が水素燃料へ混入する際に生じる PEMFC の発電特性悪化について、その濃度依存性を評価した。本節では、各不純物間でその程度を比較検討する事を試みる。ここでは、異種の不純物、異種の使用触媒電極間における発電特性を評価する指標として我々が先に提案した⁽⁷⁾、式(6)の被毒係数 K を用いて再評価する。



(a) Using Pt Catalytic-Electrode



(b) Using Pt-Ru Catalytic-Electrode

Fig. 9 CH₄ Injection Experiment (CH₄: 1.0%, 70°C, 0.5V, 1bar)

Pt 型を用いた場合の一酸化炭素被毒を基準とする被毒係数値の一覧を表 4 にまとめる。一酸化炭素被毒は Pt-Ru 型を用いることにより 0.070 倍程度に改善される。これは、不純物の許容混入濃度が $1/0.070$ (約 14 倍) になることを意味する。また、Pt 型を用いた場合のホルムアルデヒド被毒については、一酸化炭素被毒の約 0.1 倍であるが、Pt-Ru 型を採用すると特性が若干悪化すると評価できる。また、ギ酸被毒についても同様である。一方、メタンについては、被毒現象が生じないため、被毒係数は 0 となる。

5. 改質模擬ガスによる燃料電池発電特性

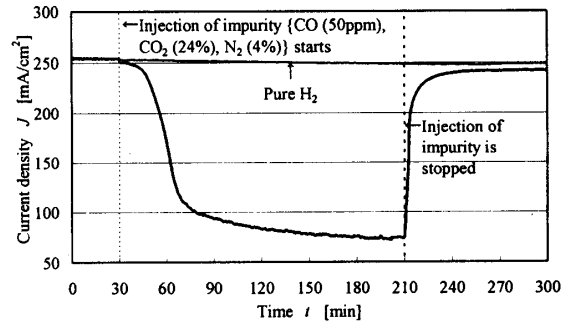
前章までの検討により、種々の単一不純物が水素燃料へ混入する際の発電特性悪化の程度が把握できた。本章では、種々の不純物が同時に混入する改質器生成ガスが FC に供給されることで生じる発電特性の悪化について、評価を行う。ここでは、表 2, 3 中の主要な成分である、水素、二酸化炭素、窒素、一酸化炭素について、適切な濃度比率で混合した生成模擬ガスを STR 用, ATR 用として 2 種類作成し、FC に供給する。発電特性の時間変化の様子を図 10, 11 に示す。両者とも混入不純物の影響で、特性が大幅に悪化している。

次に、それぞれの不純物を単独で水素燃料に混入させる場合の発電特性を図 12 に示す。(a)の一酸化炭素については、当然ながらその悪影響の大きさが確認できる。(b), (c)の二酸化炭素、窒素については、同濃度において同程度の発電量低下をもたらしている。また、これらの現象は添加供給直後から生じているため、発電量低下は不純物の触媒電極への吸着被毒に起因するものではなく、水素燃料の分圧低下による燃料利用率上昇によるものと結論できる。ちなみに、これを証明するような同様の結果が Pt-Ru 型を用いた実験においても確認された。なお、二酸化炭素、窒素添加時の水素燃料利用率は 35% から約 45% へと上昇している。

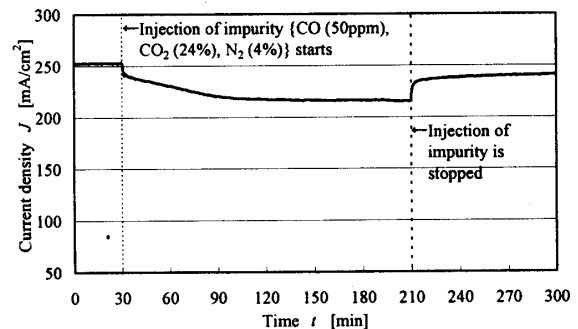
最後に、上記の結果をもとに、模擬ガス特性を再考察する。図 10, 図 11 において、両改質方式とも模擬ガス供給直後に発電特性が急激に低下しているが、これは、模擬ガス中の二酸化炭素、窒素の影響による水素燃料分圧低下に起因するものといえる。その後、一酸

Table 4 Values of Poisoning Coefficients K

Impurities	Pt	Pt-Ru
CO	1.0	0.070
HCHO	0.10	0.20
HCOOH	0.0040	0.010
CH ₄	0.0	0.0

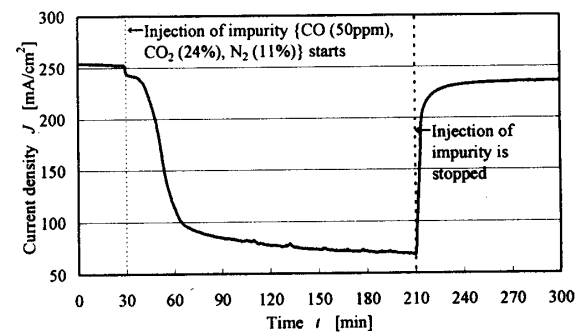


(a) Using Pt Catalytic-Electrode

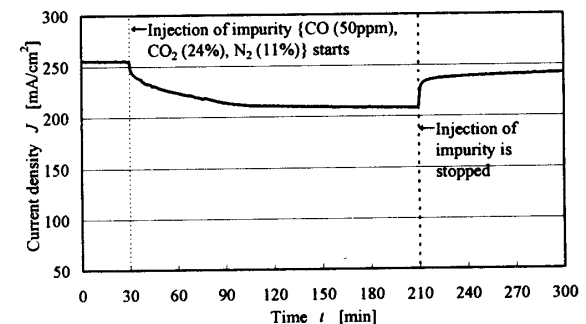


(b) Using Pt-Ru Catalytic-Electrode

Fig. 10 Development of Poisoning with STR Gas (CO:50ppm CO₂: 24%, N₂: 4%, H₂ balance)

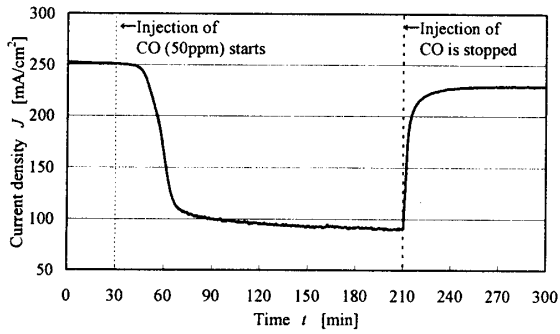


(a) Using Pt Catalytic-Electrode



(b) Using Pt-Ru Catalytic-Electrode

Fig. 11 Development of Poisoning with ATR Gas (CO:50ppm, CO₂: 24%, N₂: 11%, H₂ balance)



(a) CO Injection Experiment (CO: 50ppm)

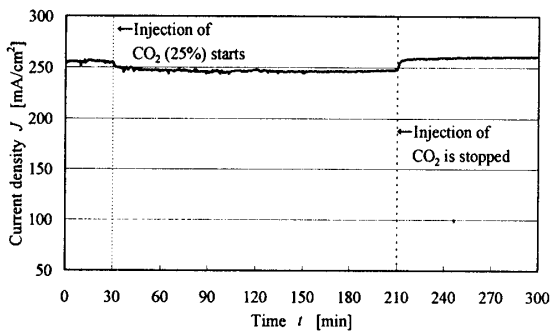
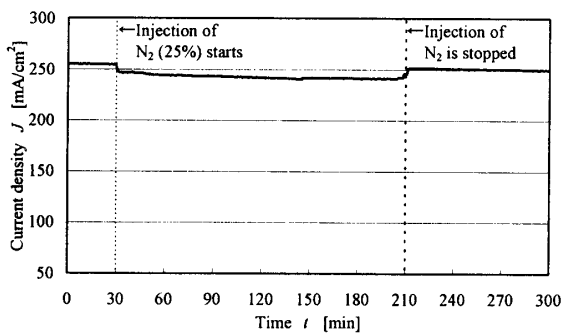
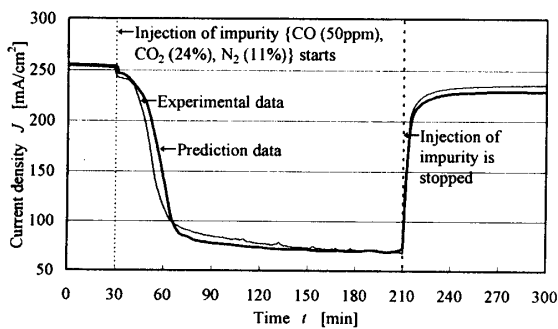
(b) CO₂ Injection Experiment (CO₂: 25%)(c) N₂ Injection Experiment (N₂: 25%)Fig. 12 Declining of FC Performance with Fuel Containing CO, CO₂, N₂ (Pt, 70°C, 0.5V, 1bar)

Fig. 13 Consideration of FC Performance with ATR Gas (Pt, 70°C, 0.5V, 1bar)

化炭素被毒の影響が徐々に現れ、さらに、模擬ガス供給停止とともに一酸化炭素被毒と水素分圧低下の影響が消滅し、特性は徐々に回復していると考えられる。この考察結果をもとに、実験データを参考にして一酸化炭素被毒と水素燃料分圧低下の影響を重ね合わせて考慮し、模擬ガス特性を予測計算したものを図13に示す。予測データと実験データがおおむね一致している。

6. 結論

本研究によって得られた成果を以下にまとめる。

- 1) 一酸化炭素、ホルムアルデヒド、ギ酸被毒の存在を指摘し、その程度について被毒係数を用いて比較評価した。ここで、Pt-Ru型FC採用時においては、Pt型採用時と比較して、ホルムアルデヒド、ギ酸被毒が若干悪化することを確認した。しかし、実際の改質ガスにおいては一酸化炭素被毒の影響が極めて強いため、この被毒抑制効果を有するRuを添加することで、総合的な特性は大幅に向上する。
- 2) 二酸化炭素、窒素の影響について検討し、両者とも被毒作用は生じない事を確認した。したがって、これらの物質が燃料電池発電特性に与える水素燃料分圧低下等の影響は、同等に扱って良い。
- 3) 改質器生成模擬ガスを用いた発電実験を行った。この場合の被毒進行は複雑であるが、一酸化炭素被毒、ならびに二酸化炭素、窒素の混入に起因する水素燃料分圧低下の影響を重ねあわせることで、現象の大意は説明できた。

参考文献

- (1) 清水浩:「電気自動車のすべて」, 日刊工業新聞社, 1992.
- (2) 紙屋雄史:「実用化を待つ燃料電池電気自動車」, 電気学会誌, Vol. 120, No. 3, pp. 165-168, 2000.
- (3) 渡辺正五:「燃料電池の概要と燃料電池自動車」, 日本機械学会講演会教材, No.98-25, pp. 9~16, 1998.
- (4) 岩下拓朗, 町田淳, 草鹿仁, 大聖泰弘:「燃料電池システムにおける各種燃料の改質特性」, 日本機械学会 2001年度年次大会講演論文集, Vol. II, K-1902, pp. 437-438, 2001.
- (5) 本間琢也, 紙屋雄史, 他:「固体高分子型燃料電池」, 技術情報協会, 2001.
- (6) 倉島大輔, 紙屋雄史, 六本木仁, 成澤和幸, 林田守正, 若林克彦:「燃料電池における改質ガス中の不純物に起因する発電特性の悪化に関する検討(第2報)」, 自動車技術会学術講演会前刷集, No.

- 87-01, 74, pp. 18~21, 2001.
- (7) 紙屋雄史, 成澤和幸, 林田守正, 倉脇大輔, 若林克彦:「固体高分子型燃料電池における不純物被毒の分析 (第1報)」, 日本機械学会論文集 (B編), Vol. 68-668, No. 01-1154, pp. 317-322, 2002.
 - (8) James Larminie, Andrew Dicks, "Fuel Cell Systems Explained", John Wiley & Sons, LTD..
 - (9) Gregor Hoogers, "Fuel Cell Technology Handbook", CRC Press.
 - (10) 触媒学会編:「工業触媒反応 II」, 講談社サイエンスティフィク.
 - (11) 滝正佳, 根岸良昌, 小林信夫:「燃料電池用小型高効率メタノール改質器の開発」, TOYOTA Technical review, Vol. 47, No. 2, 1997.
 - (12) 米津育郎:「家庭用燃料電池の開発現況と今後の課題」, SEV/電気自動車研究会 関東地域定例会 資料, 1999.
 - (13) 慶伊富長:「触媒化学」, 東京化学同人.
-