

固体高分子型燃料電池における被毒特性の一般化に関する考察

環境エネルギー部

成澤 和幸 林田 守正 紙屋 雄史 (群馬大学)

倉島 大輔 (国士舘大学)

1. まえがき

近年,化石燃料枯渇・地球温暖化・大気汚染などの,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),(2)}。ここでは,その代替となる方式として最も注目されている燃料電池自動車⁽³⁾において,メタノールやガソリンなどの炭化水素系燃料を搭載する際に問題となっている,不純物を含んだ水素(H₂)燃

表 1 供試燃料電池の仕様と実験条件

Items	Specifications, Setting
Surface Area	10 cm ²
PEM	30 μm
Catalyst	0.3 mg Pt/cm ² , 0.45 mg Pt-Ru/cm ²
Operating Pressure	1bar (Atmospheric Pressure)
Operating Temperature	70
Flow Rate	Fuel 500 cc/min, Air 2000 cc/min

料に起因する燃料電池発電特性の悪化について分析を行った結果を報告する。

本報では,自動車搭載用に最も実績のある固体高分子型燃料電池(PEMFC)⁽⁴⁾を対象とし,この被毒と呼ばれる発電特性の悪化について解明した。簡単な反応モデルに基づいた理論解析を行い,種々の対象物質についてこの現象を定量的に取り扱うための「被毒係数」の概念を提案し,その有用性を確認したので報告したい。具体的検討項目は以下の通りである。

1)被毒成分の推定(メタノール改質器において生成されるガス成分の予測)

2)被毒予測式と被毒係数を用いた分析方法の提案

3)不純物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,ギ酸の影響)

2. 固体高分子型燃料電池の実験装置

本研究で用いた PEMFC の諸元と実験条件を表 1 に示す。実験は燃料電池(FC)の単一セルを用い,この FC を図 1 に示す特性評価装置に組み込み,種々の実験を行った。

3. 改質ガス成分の予測に基づく被毒成分の推定

燃料電池自動車(FCEV)への H₂ 燃料供給方法としてメタノールやガソリンを改質して供給する方式を採用する場合,不純物を多く含んだ H₂ が生成されるため,純粋 H₂ を燃料とした場合と比較して発電特性が大幅に悪化してしまう。そこで本章では,はじめに特性悪化の程度を把握するための初期検討として,自動車用メタノール改質器において生成されるガス成分の予測について述べる。

改質プロセス(例:オートサーマル改質法)を図 2 に示す。このプロセスは通常,改質部と CO 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順次予測を行うことにした。水蒸気改質法(Steam

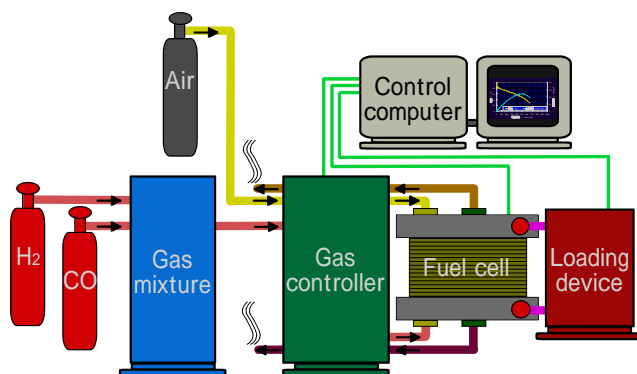


図 1 燃料電池実験装置の概要

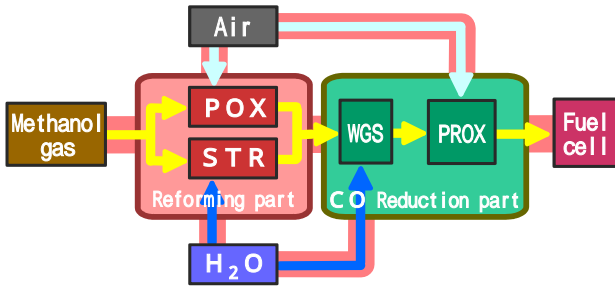


図2 メタノール改質プロセスの例

表2 水蒸気改質法による予測例

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

Reforming: STR), オートサーマル改質法 (Auto Thermal Reforming: ATR) を採用する場合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, 水蒸気改質反応において必要な熱量を部分酸化の発熱分で完全に補う様に約 79 : 21 と設定している。

表3 オートサーマル改質法による予測例

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

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. 不純物の触媒への吸着量に着目した被毒予測式と被毒係数の検討

本章では H₂ 燃料中の不純物が 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解析的検討結果をまとめる。

PEMFC は, 水の電気分解の逆反応プロセスにより電力を発生する発電デバイスである。具体的には, 燃料極において H₂ 分子が触媒電極に吸着し, その際電子を放出することで電流が発生する。しかし, 燃料に不純物が混入しており, なおかつその不純物の吸着力が H₂ より強い場合には, これが触媒電極の表面を覆いはじめ H₂ 分子の電子解離反応を妨害してしまう。なお, 表面に吸着した不純物は吸着と同時に, 加湿用に供給される水蒸気と反応して酸化脱離するため, これが触媒表面全てを覆う事はなく, 最終的には吸脱着平衡状態となり安定化する。

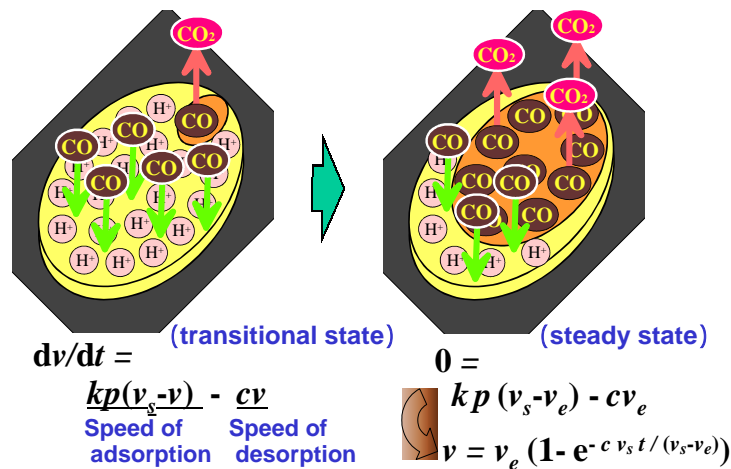


図3 燃料電池被毒現象の概念

そこで本章では、不純物被毒現象を詳細に把握する事を目的とした被毒予測式の検討を行った。

不純物の触媒吸着が H_2 と比較して極めて強く、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⁽⁵⁾すれば、図3にその概念を示すように不純物混入時において次式が成立する。

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

$$v = v_e(1 - e^{-c v_s t / (v_s - v_e)}) \quad \dots(2)$$

$$kp(v_s - v_e) = cv_e \quad \dots(3)$$

- v : 不純物吸着量,
- v_s : 飽和吸着量,
- v_e : 不純物平衡吸着量,
- p : 不純物濃度,
- k : 不純物の吸着速度定数,
- c : 不純物飽和吸着時の不純物酸化脱離速度

ここで、式(3)の速度平衡式において $v_{e(\text{Impurity})} + v_{e(H_2)} = v_s$ の成立を仮定すると、次式が成立する。

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

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

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

- $v_{e(\text{Impurity})}$: 不純物平衡吸着量,
- $v_{e(H_2)}$: H_2 平衡吸着量

最後に、発生電流 J が H_2 の吸着量に比例すると仮定することで、本研究で提案する次の被毒予測式が導出される。

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

$a_{(H_2)}$: 水素吸着量と発生電流量間の比例定数

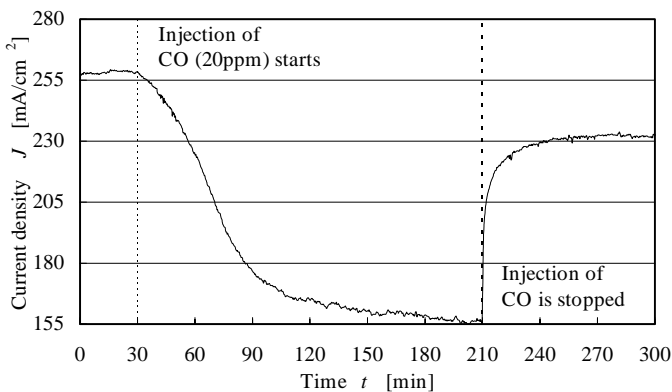
本式の各定数を実験値から求める事で、種々の不純物がある濃度だけ燃料に混入した場合の発電特性悪化の程度が予測できる。また、被毒予測式中の K の値は被毒の強さを示すため、以後、被毒係数と称することとする。この被毒係数値を比較することで、運転温度一定条件下における種々の不純物による被毒の程度を定量的に比較することができる。

5. 不純物による燃料電池発電特性の悪化

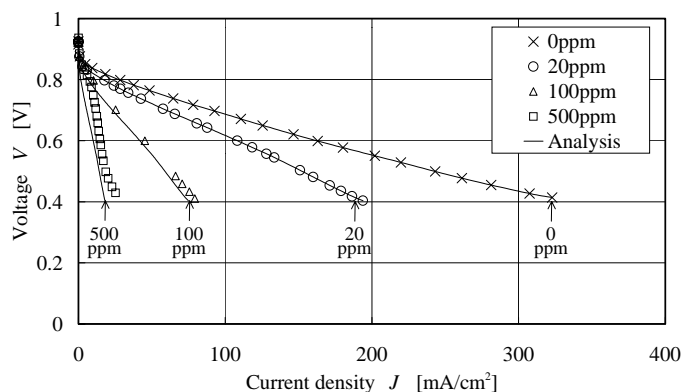
ここでは、第3章で得られたメタノール改質ガス成分中の不純物のうち CO 、 $HCHO$ 、 $HCOOH$ に着目し、これが白金触媒のみを用いたFCの発電特性に与える被毒の程度を把握するために行った種々の実験的検討結果をまとめる。

5.1. 一酸化炭素の影響

純粋 H_2 燃料によって発電中のFCに対し、ある時刻に CO を添加供給し、その後添加を停止する際の被毒進行の様子、ならびに被毒の添加 CO 濃度依存性の実験・解析結果を図4に示す。



(a) 被毒進行の様子



(b) 濃度依存性

図4 一酸化炭素の影響

解析においては、CO 添加濃度 0ppm と 20ppm のデータをもとに被毒予測式の係数を求め、他の濃度の被毒量を予測している。解析と実験結果はほぼ一致しており、本予測式の妥当性が示されたといえる。前章の検討により、現状の改質器では 50～100ppm 程度の CO が FC に供給されることが予測されたが、この濃度領域における発電特性の悪化は激しい事が確認できる⁽⁶⁾。

5.2. ホルムアルデヒドの影響

HCHO は、メタノールを改質して H₂ を発生させる際の間生成物であり⁽⁸⁾、水蒸気が十分に存在する STR 法を採用する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⁽⁹⁾。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 5 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いえる。また CO 被毒と同様、被毒現象が可逆的である事も確認できた。なお、被毒係数値は CO の約 0.3 倍と計算された。これはすなわち、HCHO 被毒による発生電力量の低下は、同濃度の CO を供給する場合の約 0.3 倍程度である事を意味している。

5.3. ギ酸の影響

HCOOH は HCHO と同様、メタノール改質の際の間生成物である。被毒の程度を把握するための実験・解析結果を図 6 に示す。被毒の影響はかなり小さいものの観察され、また被毒現象が可逆的であることも確認できた。なお、被毒係数値は CO の約 0.002 倍となった。

6. 燃料電池の改良による発電特性改善の評価

燃料電池の被毒特性を改善するために触媒表面上に Ru を添加する手法が知られている。図 7 は触媒表面上に Ru を添加した場合の燃料電池発電特性を種々の CO 濃度条件下で調べた結果を示す。触媒表面上の Ru が、Pt に吸着した CO の酸化脱離を促進する効果があるため CO による被毒が少ない。Ru 添加時には Pt のみの場合に比べ被毒係数値がおおよそ 1/70 になっていることがわかった。これは 70 倍の濃度の CO を添加することにより同程度の被毒状態を生じることを意味する。これにより本報告で述べた被毒係数の

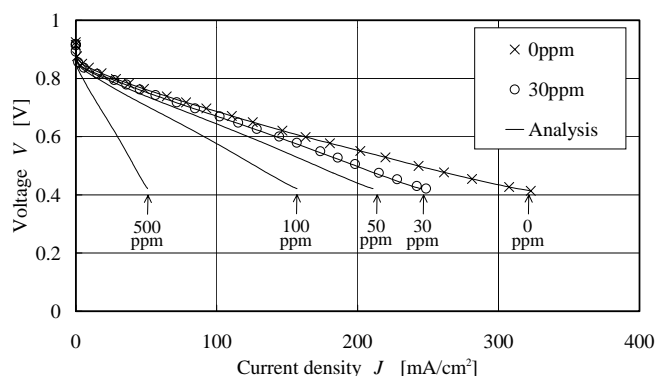


図 5 ホルムアルデヒドの影響

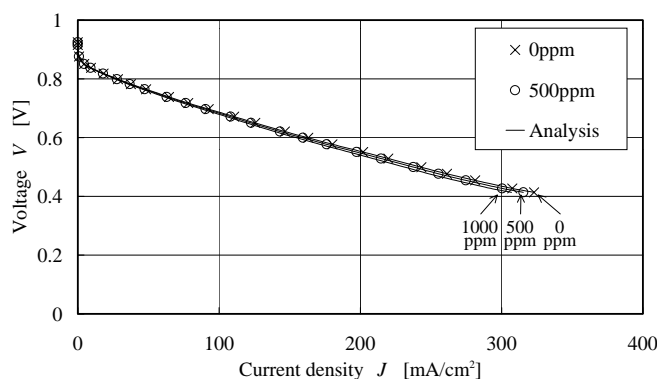


図 6 ギ酸の影響

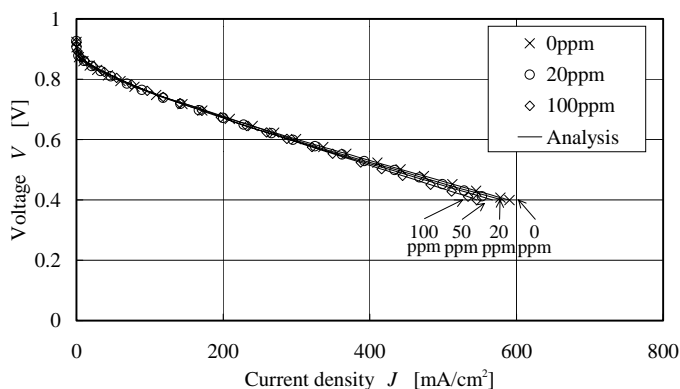


図 7 Ru 添加燃料電池の CO 被毒特性

概念は燃料電池の特性を記述するにあたって有用であることが確認された。

7. まとめ

本研究によって得られた結果をまとめると以下になる。

1)水蒸気改質法,オートサーマル改質法を採用したメタノール改質器における生成ガス成分の種類,濃度に関する具体的な数値を得た。

2)不純物によるFC発電特性の低下量を詳細に把握する事を目的とした被毒予測式の検討を行った。ここでは,不純物の触媒への吸着量に着目した予測式を導出し,さらに被毒の程度を示す被毒係数の概念を導入することで,被毒量の評価を行う新手法を提案した。また,予測式の妥当性については実験により検証された。

3)メタノール改質ガス中の不純物のうちCO, HCHO, HCOOH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の検討を行い,以下の結論を得た。

・CO被毒に関して,現状の改質器から発生が予想される燃料ガス中のCO濃度(50~100ppm)においては,Ptのみの燃料電池における発電特性の悪化が激しい。

・HCHO被毒,HCOOH被毒による発電特性の悪化は,それぞれCO被毒の約0.3倍,約0.002倍程度であることが確認された。

4)被毒係数の概念は,触媒表面上への貴金属添加により燃料電池性能が改善された場合においても評価指標として活用できることがわかった。

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)Y. Kamiya, K. Narusawa: "R&D trend survey of fuel cell vehicles", Proceedings of the International Workshop on Next Generation Power Systems for Automobiles, pp. 80-91, 2000.

(4)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.

(5)慶伊富長:「触媒化学」,東京化学同人.

(6)紙屋雄史,成澤和幸,林田守正:「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」,自技会2000年春季大会前刷集, No. 3-00, 13, 2000.

(7)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.

(8)触媒学会編:「[9](工業触媒反応編3)工業触媒反応II」,講談社サイエンティフィック.

(9)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, pp. 76~81, 1997.