

改質方式採用時における固体高分子型燃料電池の性能低下について

環境エネルギー部

成澤和幸 林田守正 紙屋雄史（群馬大学，環境エネルギー部客員研究員）

1. まえがき

近年，環境エネルギー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)}。本稿では，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，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に問題となっている，不純物を含んだ水素燃料に起因する燃料電池発電特性の悪化に関する研究を行った結果を報告する。今回は，二種類の燃料電池を用いて，不純物による被毒現象および分圧影響について検討した。

2. 固体高分子型燃料電池の実験装置

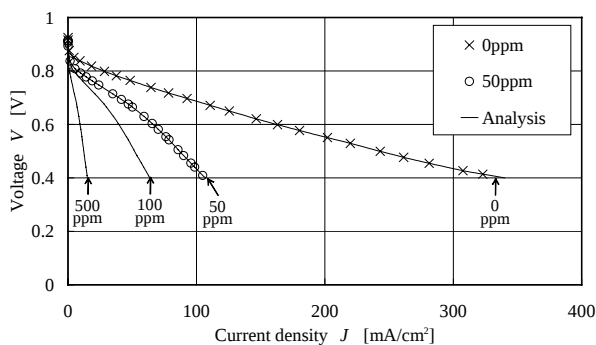
本研究で用いた，固体高分子型燃料電池(PEMFC)⁽⁴⁾の諸元と実験条件を表 I に示す。この FC を，図 1 に示す特性評価装置(SOKKEN 製 GT100)に組み込み，種々の実験を行った。

3. 種々の不純物による燃料電池発電特性の悪化

改質器からの生成が予測される，不純物を含んだ水素燃料ガスの成分予測を表 II にまとめる⁽⁵⁾。本章では，それら不純物のうち CO，HCHO，HCOOH，CH₄ に特に着目し，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。

3.1. 一酸化炭素の影響

はじめに，Ru 添加による一酸化炭素被毒改善効果の確認を行った。実験・解析結果を図 2 に示す。



(a) Pt

Table I Specifications of PEMFC and Experimental Conditions

Item	Specifications, Setting
Catalytic electrode	10 cm ² , 0.3mg Pt/cm ² (Pt), 10 cm ² , 0.45mg Pt-Ru/cm ² (Pt-Ru)
Operating pressure	1bar
Operating temperature	70
Flow rate (Constant)	Fuel 50 cm ³ /min (Uf=35%@250mA/cm ² , no-Humid) Air 400 cm ³ /min (Ua=10%@250mA/cm ² , Humid)

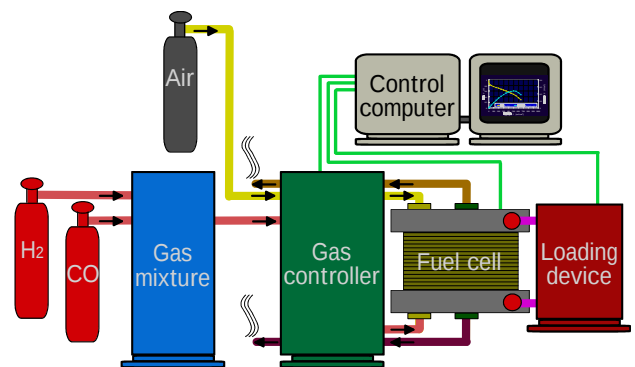
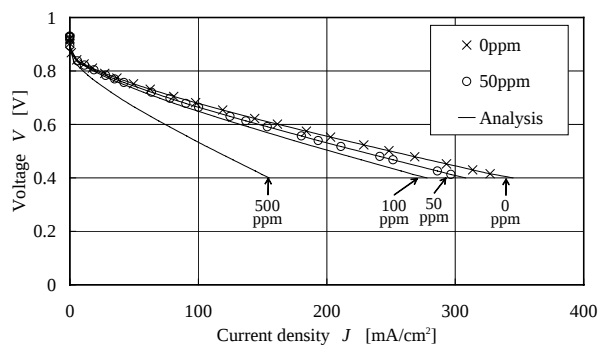


Fig. 1 FC Characteristic Evaluator (SOKKEN GT100)

Table II Estimated Generated Gas after Reforming⁽⁵⁾

STR (in dry state)	H ₂ (72%), CO ₂ (24%), N ₂ (4%), CO (50 ~ 100ppm), CH ₄ (minute quantity), O ₂ (0.5%), HCOOCH ₃ (m. q.), HCOOH (m. q.), CH ₃ OH (m. q.), etc.
ATR (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.



(b) Pt-Ru

Fig. 2 Concentration dependence of CO Poisoning (70 °C, 1bar)

解析においては,CO 添加濃度 0ppm と 50ppm のデータをもとに被毒予測式⁽⁶⁾の係数を求め,他の濃度の被毒量を予測している。現状の改質器から発生する 50~100ppm 程度の CO に対しては,電極触媒に Ru を添加することで対処できると言えよう。

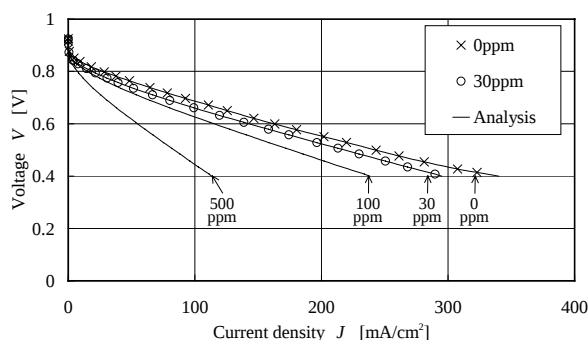
3.2. ホルムアルデヒドとギ酸の影響

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中生成物であり⁽⁷⁾,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

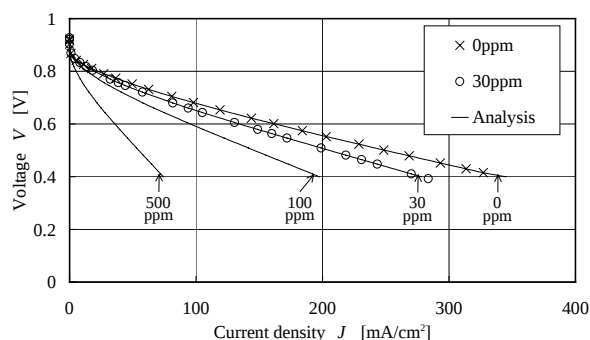
が報告されている⁽⁸⁾。また,STR 法においても運転初期や負荷変動時に若干発生する可能性がある。被毒の程度を把握するための実験・解析結果を図 3,図 4 に示す。CO と比べてその影響は小さいものの,被毒の影響は無視できないといえる。ここで,両物質とも Ru 添加型を用いる事で特性が悪化していることが,着目すべき点であると言える。したがって,電極触媒への Ru の添加は,ホルムアルデヒドやギ酸被毒に対しては逆効果であると言える。

3.3. 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

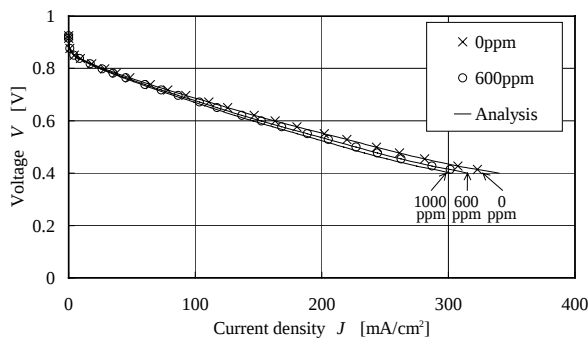


(a) Pt

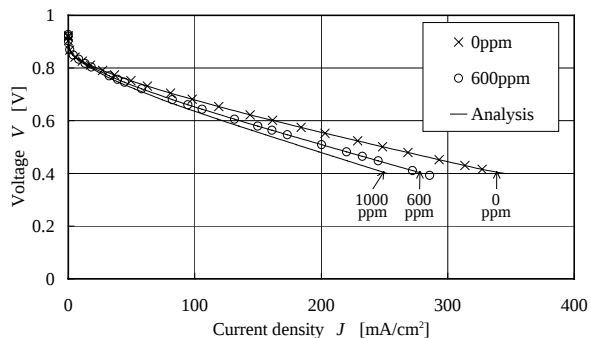


(b) Pt-Ru

Fig. 3 Concentration dependence of HCHO Poisoning (70 °C, 1bar)

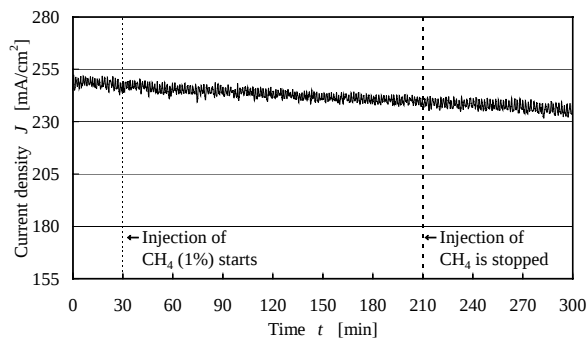


(a) Pt

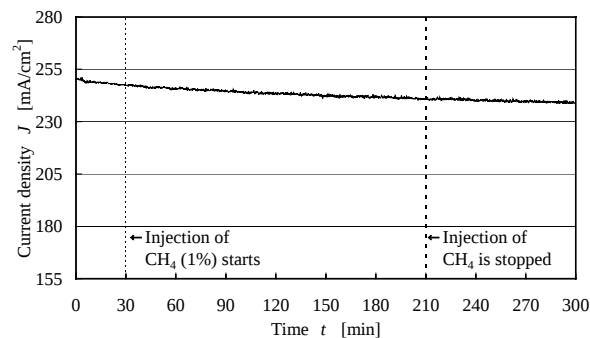


(b) Pt-Ru

Fig. 4 Concentration dependence of HCOOH Poisoning (70 °C, 1bar)



(a) Pt



(b) Pt-Ru

Fig. 5 Development of CH₄ Poisoning (CH₄: 1.0%, 70 °C, 0.5V, 1bar)

ら発生する⁽⁹⁾。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⁽¹⁰⁾。ある時刻にメタンを添加供給し，その後添加を停止させた場合の発電特性実験を図 5 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 CH₄ 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。

3.4. 被毒の程度の比較

異種の不純物，異種の使用電極触媒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被毒係数値⁽⁶⁾の一覧を表 III にまとめる。ホルムアルデヒドやギ酸混入時については，Ru 添加型を採用する事で発電特性が 2 倍程度悪化してしまうことが確認できる。これはすなわち，不純物の許容混入濃度が約半分になってしまうことを意味する。

4. 改質模擬ガスによる燃料電池発電実験

本章では，実際に改質器で生成したガスが，燃料電池に供給されることで生じる発電特性の悪化現象について，その程度を把握するための検討を行う。ここでは表 II 中の主要な成分である H₂, CO₂, N₂, CO について，適切な濃度比率で混合した生成模擬ガスを STR（水蒸気改質）用，ATR（オートサーマル改質）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 6，図 7 に示す。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 CO₂, N₂ の影響による水素燃料分圧低下に起因するものと思われる。その後，CO 被毒の影響が徐々に現れ，最後に，模擬ガス供給停止とともに CO 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。

つぎに，CO₂, N₂ の影響について検討する。実験結果を図 8 に示す。同濃度において同程度の発電量低下をもたらしていることが確認できる。また，これらの現象は添加供給直後から生じているため，発電量低下は混入ガスの FC 電極触媒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起因するものと結論できる。なお，CO₂, N₂ 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。

Table III Poisoning Estimation Coefficient of Various Impurities

Impurities	Pt Electrode	Pt- Ru Electrode
CO	1.0	0.07
HCHO	0.1	0.2
HCOOH	0.004	0.01
CH ₄	0.0	0.0

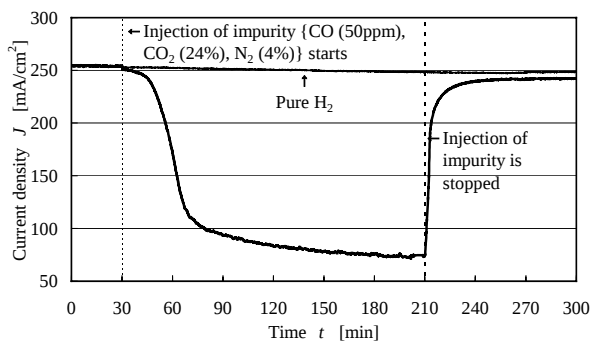
5. まとめ

本研究で得られた成果を以下にまとめる。

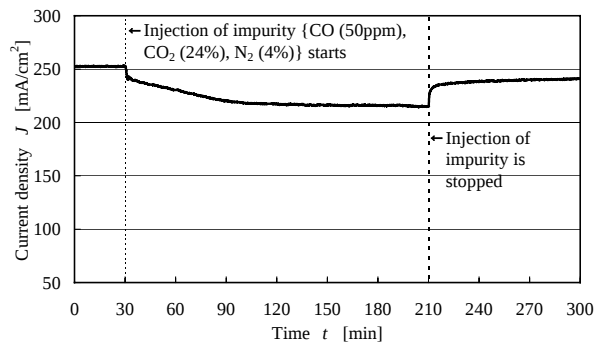
- ・ Ru 添加型電極触媒採用時においては，ホルムアルデヒド，ギ酸被毒の影響が 2 倍程度悪化することが確認できた。したがって，Ru 添加型はこれら物質と相性があまり良くないと言えよう。しかし，実際の改質ガスにおいては CO 被毒の影響が極めて強いいため，CO 被毒抑制効果を有する Ru を添加することで，総合的な特性は大幅に向上する。
- ・ 水素燃料へ混入した CO₂, N₂ の影響について検討し，両者とも被毒作用は生じない事を確認した。したがって，これらの物質が燃料電池発電特性に与える水素燃料分圧低下等の影響は，同等に扱って良いと思われる。
- ・ 改質器生成模擬ガスを用いた発電実験を行った。この場合の被毒進行の様子は複雑であるが，CO 被毒，ならびに CO₂, N₂ 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，現象の主要な証明できた。

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) 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) 紙屋雄史，他：「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.
- (6) 紙屋雄史，他：「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.
- (7) 触媒学会編：「工業触媒反応Ⅱ」，講談社サイエンティフィク.
- (8) 滝正佳，他：「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.
- (9) 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.
- (10) 慶伊富長：「触媒化学」，東京化学同人.

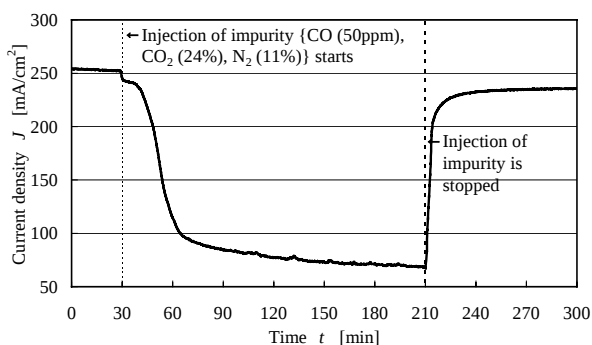


(a) Pt

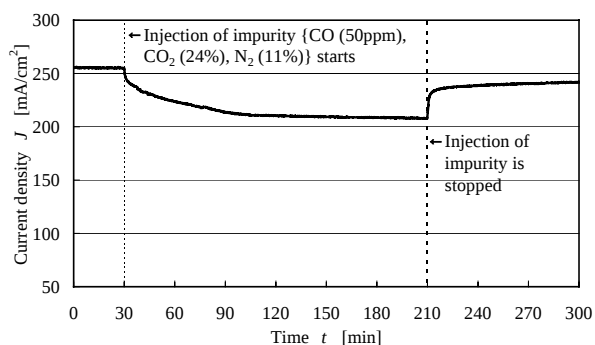


(b) Pt-Ru

Fig. 6 Development of Poisoning with STR Gas (CO:50ppm CO₂: 24%, N₂: 4%)

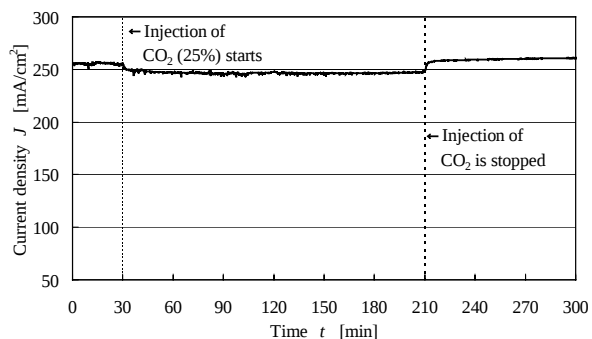


(a) Pt

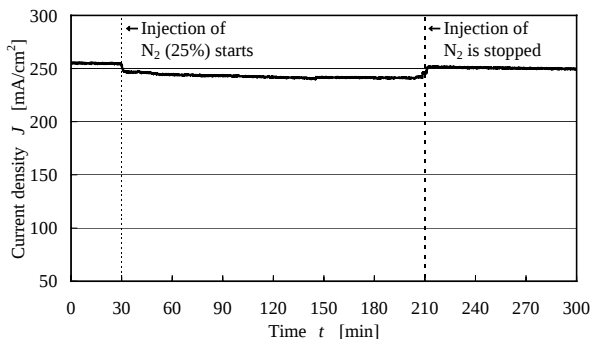


(b) Pt-Ru

Fig. 7 Development of Poisoning with ATR Gas (CO:50ppm, CO₂: 24%, N₂: 11%)



(a) CO₂ Injection Experiment (CO₂: 25%)



(b) N₂ Injection Experiment (N₂: 25%)

Fig. 8 Declining of FC Productivity with Fuel Containing CO₂, N₂ (Pt, 70 °C, 0.5V, 1bar)