

# 不純物被毒に起因する燃料電池発電特性悪化現象の評価

- 水素燃料極における不純物被毒についてのまとめ -

環境研究領域  
交通システム研究領域

室岡 絢司 成澤 和幸 佐藤 信幸 紙屋 雄史  
林田 守正

## 1. 緒論

近年、エネルギー環境問題が大きな話題となっており、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。特に燃料電池自動車の開発・普及が国の施策として進められているが、その耐久性や安全性を確保する上で、燃料性状の標準化が課題になっている。そこで本原稿では、不純物を含んだ水素燃料を使用することに起因する燃料電池発電特性悪化の程度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) 水素燃料への混入が予想される不純物について（燃料貯蔵供給方式としてメタノール改質方式、ガソリン改質方式、低純度水素を採用する際の検討）
- 2) 不純物に起因す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、硫化水素、二酸化硫黄、ベンゼンの影響についての検討）

## 2. 固体高分子形燃料電池の実験装置

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、図1参照）を対象として、種々の実験的・解析的検討を行った。この燃料電池を、図2に示す特性評価装置（SOKKEN製GT100）に組み込み、表1に示す運転条件のもと種々の実験的検討を行う。使用した固体高分子膜は、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であり、これを触媒層とコンタクトさせてMEAとし、さらに、カーボクロスペースのガス拡散層を背面に設置した構造としている。

## 3. 水素燃料への混入が予想される不純物について

燃料電池自動車の水素燃料貯蔵供給方法としては、メタノール改質方式、ガソリン改質方式、水素直接貯蔵方式などが候補となっているが、どの方式を採用した場合においても、不純物を多く含む水素が燃料電池に供給されることとなる。その結果、純粋水素を燃料とした場合と比較して燃料電池の発電特性が大幅に悪化する。本章では、種々の燃料貯蔵供給方式を採用する際に混入が予想される不純物について、その種類と濃度の概要を把握していく。

はじめに、メタノール改質方式に関する検討を行う。自動車用メタノール改質器において採用されている改質法としては、水蒸気改質法（Steam Reforming: STR）、オートサーマル改質法（Auto Thermal Reforming: ATR）などがあげられる。これらのプロセスは通常、改質部と一酸化炭素低減部に分類できるため、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う。表2にATR採用時の予測結果を示す。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、生成ガスに一酸化炭素を含む種々の不純物が混入していることが確認できる。なお、予測計算の詳細については紙面の都合上文献<sup>1)</sup>にゆずる。次章では、このうち一酸化炭素、ホルムアルデヒド、ギ酸、メタンについての被毒評価を行う事とする。

つぎに、ガソリン改質方式に関する検討を行う。自動車用ガソリン改質器においては、普通、上述したメタノール改質法と同様の改質方式が採用され

る。そこで、ここでは上記不純物に加え、ガソリン自体に含まれる特有の物質も考慮することとする。ガソリンにおいては、メタノールと異なり硫黄化合物や、オクタン価向上の目的で添加された芳香族系炭化水素が混入している。次章では、脱硫後の残留硫黄化合物としての二酸化硫黄、硫化水素ならびにベンゼンについての被毒評価を行う事とする。

最後に、水素直接貯蔵方式に関する検討を行う。将来的に燃料電池自動車大量普及した場合を想定すると、水素燃料としては、コスト面から純度の高いものを利用することは難しいと思われる。現在の JIS 水素規格表<sup>2)</sup>のうち、燃料電池被毒に関連すると思われる項目を抜粋したものを表 3 に示す。次章では、このうち一酸化炭素、メタン、二酸化硫黄、硫化水素、ベンゼンについての被毒評価を行う事とする。

#### 4 . 燃料電池発電特性悪化の程度の把握

本章では、燃料電池用水素燃料に混入する不純物に起因する被毒現象を評価するために行った検討結果をまとめる。ここでは、一酸化炭素、ホルムアルデヒド、ギ酸、メタン、硫化水素、二酸化硫黄、ベンゼンについて特に注目し、白金型電極触媒と白金-ルテニウム型電極触媒を採用した燃料電池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

はじめに、一酸化炭素の影響について評価する。実験・解析結果を図 3 に示す。なお、解析においては、一酸化炭素添加濃度 0ppm と 50ppm のデータをもとに下記の被毒予測式<sup>3)</sup>の係数を求め、他の濃度の被毒量を予測している。

$$dv/dt = kp(v_s - v) - cv = cv_s(v_{e(lm)} - v) / (v_s - v_{e(lm)}) \dots\dots(1)$$

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

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

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

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

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

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

$v$ : 不純物吸着量,  $v_s$ : 飽和吸着量,  $v_{e(lm)}$ : 不純物平衡吸着量,  $p$ : 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酸化脱離速度,  $v_{e(H_2)}$ : 水素平衡吸着量,  $a_{(H_2)}$ : 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

一酸化炭素については、現状の改質器の技術ではメタノール改質方式を採用する場合には 30ppm 程度、ガソリン改質方式の場合は 50ppm 程度、また、水素直接貯蔵方式を採用する場合には、JIS 標準ガス 3 級程度の汎用純度のもので最大 10ppm 程度混入する可能性がある。検討結果より、この程度の濃度に対しては、触媒にルテニウムを添加することで充分対処できると言える。

##### 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、改質方式を採用して水素を発生させる際の間生成物であり、水蒸気が充分に存在する 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<sup>4)</sup>。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 4、図 5 に示す。ここでは、今回実験に用いたガスの製造会社で保証された最大混入濃度(ホルムアルデヒド: 30ppm, ギ酸: 600ppm)を基準として実験を行っている。一酸化炭素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、両物質とも白金-ルテニウム型電極触媒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、一酸化炭素被毒とは異なり、触媒へのルテニウム添加は逆効果であることが確認できた。なお、現状の JIS 水素規格においては、これら物質の混入濃度に関する規定は無い状態であるが、燃料電池への被毒作用が確認された以上、検討は必要と思われる。

##### 4 . 3 . メタンの影響

メタンは、改質方式を採用する際に一酸化炭素低減部において微量ながら発生する<sup>5)</sup>。水素直接貯蔵方式の場合は、JIS 標準ガス 3 級程度の汎用純度のもので採用した場合に最大 10ppm 程度混入する可能性がある。また、物性的には一酸化炭素ほど強くはないものの、白金やルテニウムに吸着する物質であることが知られている<sup>6)</sup>。

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。しかし、これほど  
高濃度のメタンが燃料電池用燃料に混入すること  
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  
確認できなかった。したがって、燃料電池発電時に  
おけるメタンの触媒への吸着作用は、無視して良い  
程度であると結論付けることとする。なお、メタン  
被毒実験データについては、紙面の都合上掲載は省  
略する。

#### 4.4. 二酸化硫黄と硫化水素の影響

二酸化硫黄や硫化水素については、ガソリン改質  
方式を採用する際に考慮すべき物質である。また、  
水素直接貯蔵方式採用時においても、低純度のもの  
を利用する場合に混入の可能性がある。

はじめに、被毒進行の様子を観察する。一酸化炭  
素被毒と比較した二酸化硫黄や硫化水素被毒の実  
験結果を図 6 に示す。硫黄化合物被毒の最大の特  
徴は他の不純物被毒と比較して進行が極めて遅い  
点であり、吸着脱離平衡まで時間を要する。また、  
被毒後の純水素運転による特性回復も遅い。さら  
に、被毒実験翌日以降の数日間に渡って追加的に  
行った長期間の純粋水素運転後において、一酸化  
炭素被毒は従来の特性まで回復することが確認さ  
れ、不純物の吸着反応が可逆的である事が検証さ  
れたものの、硫黄化合物については十分に回復せ  
ず、永久被毒(不可逆反応)を生じたものと判断  
した。

つぎに、被毒の濃度依存性について検討した結  
果を図 7 に示す。前述の通り被毒進行は極めて遅  
く、低濃度のものほど吸着脱離平衡まで時間を要  
する性質を有している。また、特定の濃度を超え  
ると発電不能に陥る場合もあることが確認でき  
る。なお、現状の JIS 標準ガス 3 級程度の汎用  
純度水素を採用する際、これら物質は最大 2ppm  
程度混入する可能性があるが、この濃度領域にお  
ける被毒作用は無視できず、被毒蓄積による性能  
低下と短寿命化は大きな問題になると思われ  
る。

#### 4.5. ベンゼンの影響

ベンゼンは、ガソリン改質方式を採用する際に  
注意すべき物質である。また、水素直接貯蔵方式  
採用時においても、JIS 標準ガス 3 級程度の汎  
用純度水素では最大で 10ppm 程度混入する可  
能性がある。

ベンゼンを混入させた水素燃料を用いて行った  
被毒進行実験の様子を図 8 に示す。若干の被毒  
現象が観測されるが一酸化炭素と比べてその影  
響は極めて小さい。なお、ベンゼンにおいても  
ホルムアルデヒドやギ酸被毒と同様、白金-ル  
テニウム型電極触媒を用いる事で特性が悪化し  
ている。

#### 4.6. 被毒の程度比較と許容混入濃度

前節までの検討では、種々の不純物が水素燃  
料へ混入する際に生じる燃料電池発電特性悪化  
について、物質ごとに評価していった。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、式(6)に記述さ  
れた被毒係数  $K$  を用いて再評価する。

はじめに、不純物被毒の程度比較を行う。具  
体的には、種々の不純物被毒現象が平衡状態  
となった後の出力特性を無被毒時と比較評価  
していく。白金型電極触媒採用時の一酸化炭  
素被毒を基準(被毒係数:1)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  
毒は白金-ルテニウム型電極触媒を採用する  
ことにより 0.07 倍程度に改善される。これは、  
不純物の許容混入濃度が  $1/0.07$  (約 14 倍)  
になることを意味する。また、白金型を用  
いる際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、白金-ル  
テニウム型を採用すると特性が 2 倍程度悪  
化すると評価できる。ギ酸被毒についても同  
様となる。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。

同様に、二酸化硫黄、硫化水素、ベンゼ  
ンの被毒係数値についてもまとめている。硫  
黄化合物被毒は極めて強い事が確認でき  
る。これら以外にも、二酸化炭素や窒素の  
影響についても評価を行い、被毒効果が無  
い事を確認したため、結果を併記する。

つぎに、不純物の許容混入濃度について  
検討する。ここでは、2ppm の一酸化炭素  
が混入した水素燃料ガス(JIS 標準ガス 2  
級の 2 倍、3 級の 1/5 倍程度を想定)を用  
いた白金-ルテニウム型燃料電池において  
観察される特性悪化の程度を許容範囲と仮  
定し、これと同一特性を生じる各種不純物  
の混入濃度を許容混入濃度と定義する。被  
毒係数より再計算した結果を表 4 にまと  
める。当然ながら、硫黄化合物系不純物  
に対しては極めて厳しい許容混入濃度値と  
なる。

## 5. 結論

本研究によって得られた成果を以下にまとめる。

- 水素燃料へ混入が予想される不純物についての検討を行った。具体的には、燃料貯蔵供給方式としてメタノール改質方式、ガソリン改質方式、低純度水素を採用する際に燃料電池に最終的に供給される燃料ガスの成分、濃度の概要を把握した。
- 一酸化炭素、ホルムアルデヒド、ギ酸、硫化水素、二酸化硫黄、ベンゼン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。さらに許容混入濃度についても検討した。
- 硫化水素、二酸化硫黄被毒は特異な性質を有している事を指摘した。具体的には、一酸化炭素被毒と比較して極めて被毒影響が強く、被毒進行が遅く、さらに被毒が不可逆的であることが確認された。
- 一酸化炭素被毒対策として採用が期待されている白金-ルテニウム型電極触媒であるが、ホルムアルデヒド、ギ酸、ベンゼン被毒に対しては白金型と比べて逆に特性が悪化する事を指摘した。
- メタン、二酸化炭素、窒素については被毒作用が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。

## 参考文献

- 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.
- JIS K0512, 1995.
- 紙屋雄史, 成澤和幸, 林田守正, 倉島大輔, 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.
- Yasuhiro Nonobe, Yoshio Kimura, Shigeru Ogino: "A Fuel Cell Electric Vehicle with Methanol Reformer", Proceedings of the 14th International Electric Vehicle Symposium (EVS), 1997.
- 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.
- 慶伊富長: 「触媒化学」, 東京化学同人.



図1. 実験に使用した固体高分子形燃料電池

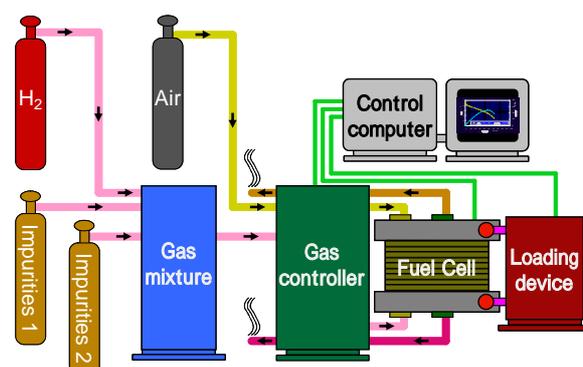


図2. 燃料電池特性評価装置 (SOKKEN 製 GT100)

表1. 燃料電池の諸元と実験条件

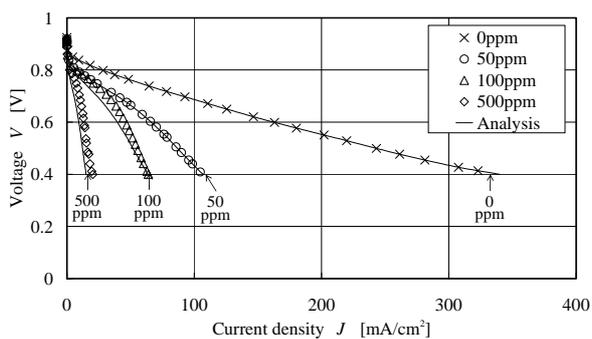
Item	Specifications, Setting
Catalytic-electrode	10 cm <sup>2</sup> , 0.3mg Pt/cm <sup>2</sup> (Pt), 10 cm <sup>2</sup> , 0.45mg Pt-Ru/cm <sup>2</sup> (Pt-Ru)
Operating pressure	1bar
Operating temperature	70
Flow rate	Fuel 50 cm <sup>3</sup> /min (Uf=35% @250mA/cm <sup>2</sup> , no-Humid)
(Constant)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

表2. メタノール改質ガス成分の予測 (ATR)

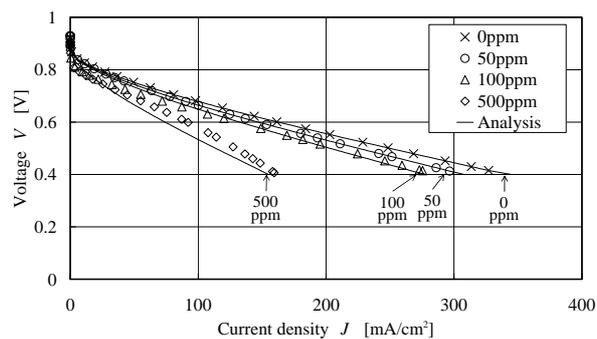
After reforming (in dry state)	H <sub>2</sub> (67%), CO <sub>2</sub> (23%), N <sub>2</sub> (8%), CO (2%), HCHO (minute quantity), HCOOCH <sub>3</sub> (m.q.), HCOOH (m.q.), CH <sub>3</sub> OH (m.q.), etc.
After CO reduction treatment (in dry state)	H <sub>2</sub> (65%), CO <sub>2</sub> (24%), N <sub>2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

表3. K0512 水素 JIS 規格 (一部抜粋)

Class	Gas for the industry			
	Standard gas			
	1	2	3	4
Character				
Purity (%)	Beyond 99.9999	Beyond 99.999	Beyond 99.99	Beyond 99.9
Hydrocarbon (ppm)	Less than 0.3	Less than 5.0	Less than 10	-
CO (ppm)	Less than 0.1	Less than 1.0	Less than 10	-
Sulfur compound (ppm)	Less than 0.00	Less than 0.00	Less than 2.0	Less than 10

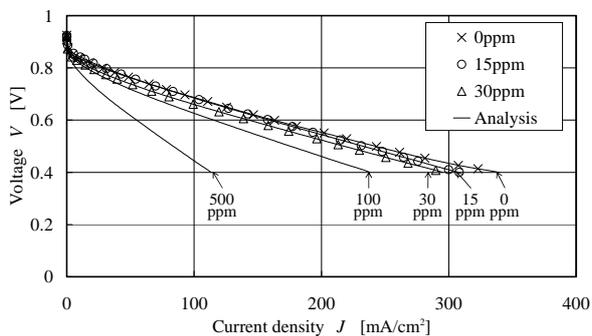


(a) Pt 触媒

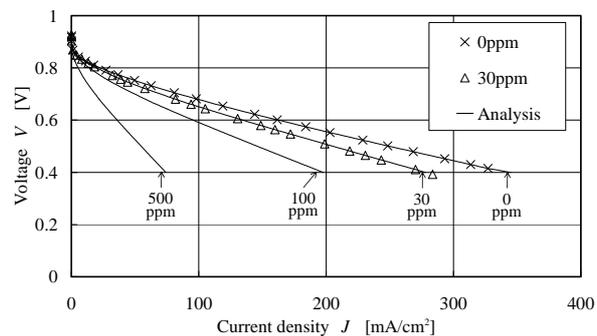


(b) Pt+Ru 触媒

図3. CO 被毒濃度依存性 (70 , 1 気圧)

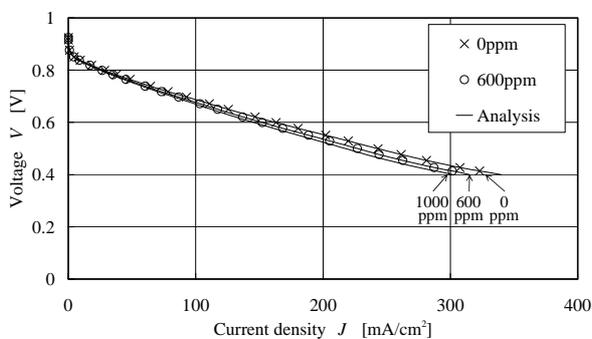


(a) Pt 触媒

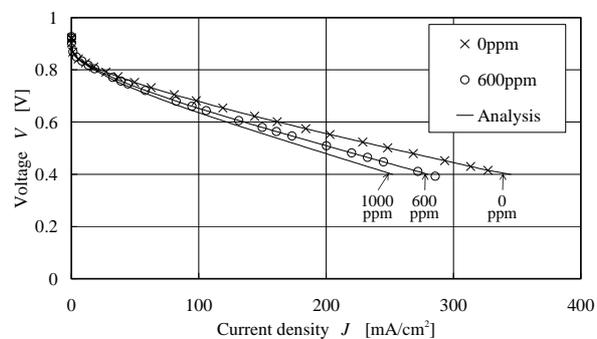


(b) Pt+Ru 触媒

図4. HCHO 被毒濃度依存性 (70 , 1 気圧)



(a) Pt 触媒



(b) Pt+Ru 触媒

図5. HCOOH 被毒濃度依存性 (70 , 1 気圧)

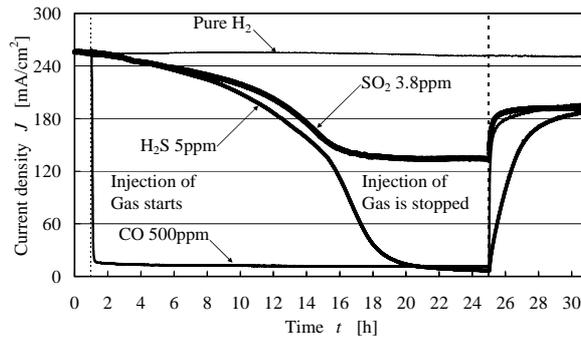
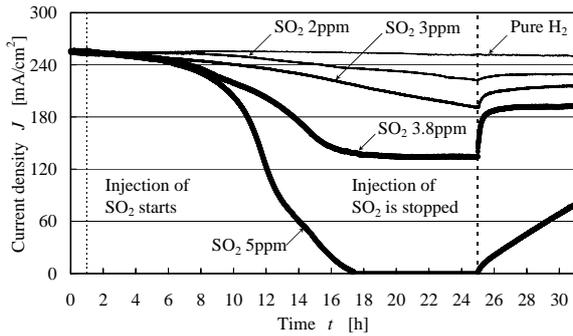
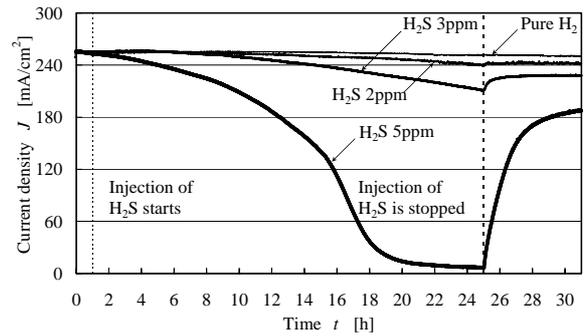


図 6. H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub> 被毒進行の様子 (Pt 触媒, 70 °C, 0.5V, 1 気圧)

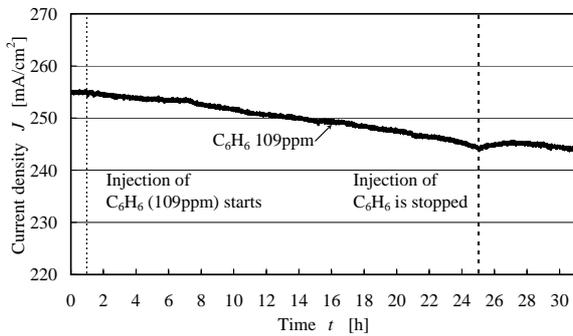


(a) SO<sub>2</sub>

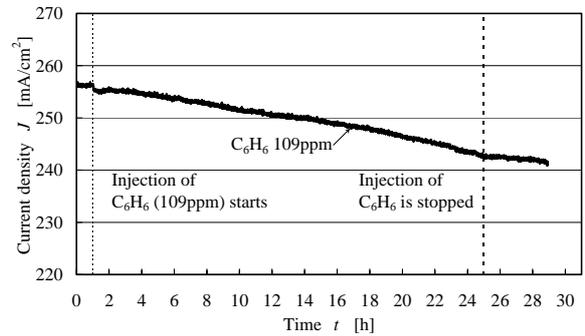


(b) H<sub>2</sub>S

図 7. SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S 被毒濃度依存性 (Pt 触媒, 70 °C, 0.5V, 1 気圧)



(a) Pt 触媒



(b) Pt+Ru 触媒

図 8. C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> 被毒進行の様子 (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> 109ppm, 70 °C, 0.5V, 1 気圧)

表 4. 種々の不純物に関する被毒係数  $K$  と許容混入濃度

Impurities	State of poisoning	Poisoning Coefficients $K$		The Allowable Mixing Concentration	
		Pt	Pt+Ru	Pt	Pt+Ru
CO	Recoverable poisoning	1.0	0.070	0.14 ppm	2.0 ppm
HCHO	Recoverable poisoning	0.10	0.20	1.4 ppm	0.70 ppm
HCOOH	Recoverable poisoning	0.0040	0.010	36 ppm	14 ppm
CH <sub>4</sub>	No poisoning	0	0	-	-
H <sub>2</sub> S	Permanent poisoning	160	1.4	0.00088 ppm	0.1 ppm
SO <sub>2</sub>	Permanent poisoning	5.2	44	0.027 ppm	0.0032 ppm
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Recoverable poisoning	0.0020	0.0030	70 ppm	47 ppm
CO <sub>2</sub>	No poisoning	0	0	-	-
N <sub>2</sub>	No poisoning	0	0	-	-