

固体高分子形燃料電池における 水素中不純物(CO、H₂Sなど)の影響

2016年3月4日

(一財)日本自動車研究所

松田佳之

-
1. 背景および目的
 2. 水素燃料中の硫黄化合物による
燃料電池の性能低下機構解析
 3. 水素燃料中のCOによる
燃料電池の性能低下機構解析

- ・人口増大・エネルギー消費の増加・経済発展
CO₂などの温室効果ガス削減(1997年、京都議定書)
- ・日本の運輸部門におけるCO₂発生割合は、排出量全体の17%(2012年)¹⁾

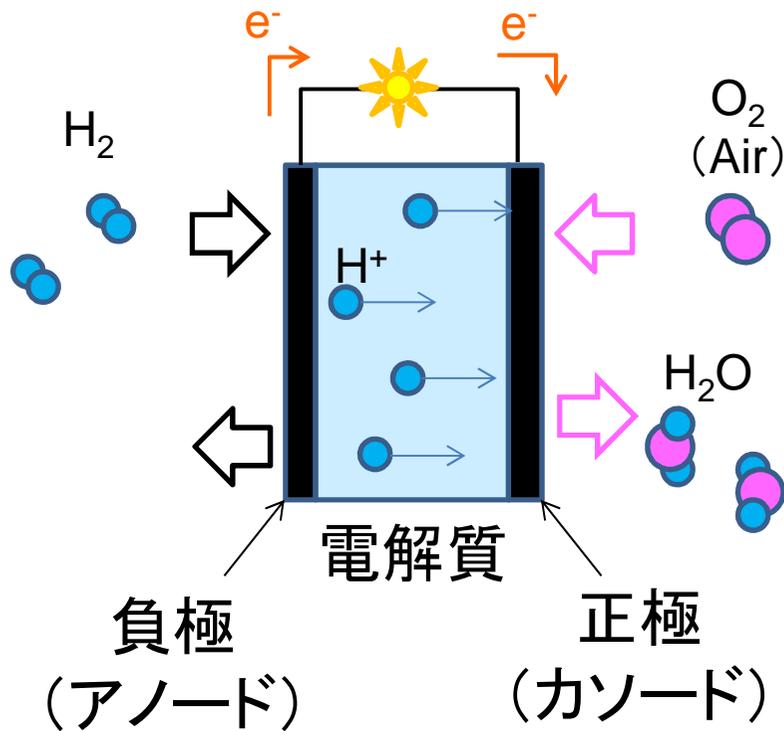


CO₂削減への取り組み

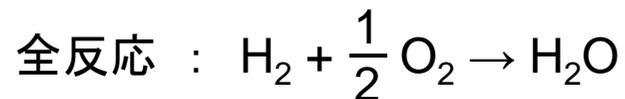
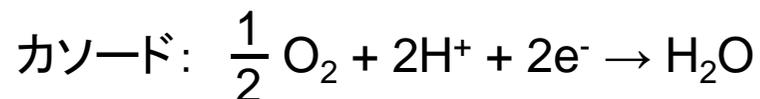
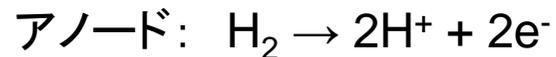
- ・自動車の燃費改善
- ・次世代自動車の開発・普及
(電気自動車、燃料電池自動車など)
- ・**燃料電池自動車(FCV)**
-2014年12月に市販開始
- ・**水素ステーション**
-大都市圏を中心に順次
設置がすすめられている



1) 国立環境研究所、日本国温室効果ガスインベントリ報告書(2014)



燃料電池での反応



<特徴>

- ・燃料を供給しながら電気を生成する発電デバイス(一次・二次電池と異なり、電気を貯めるものではない)
- ・低温でも高効率
- ・作動中の環境負荷が少ない(CO₂、NO_xなどを排出しない)

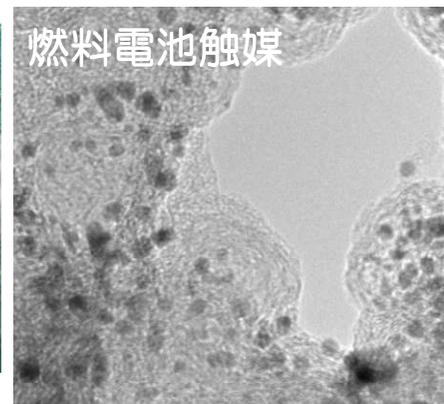
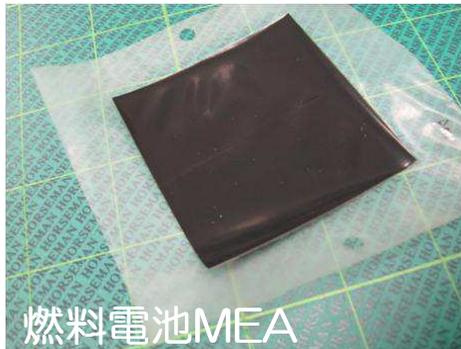
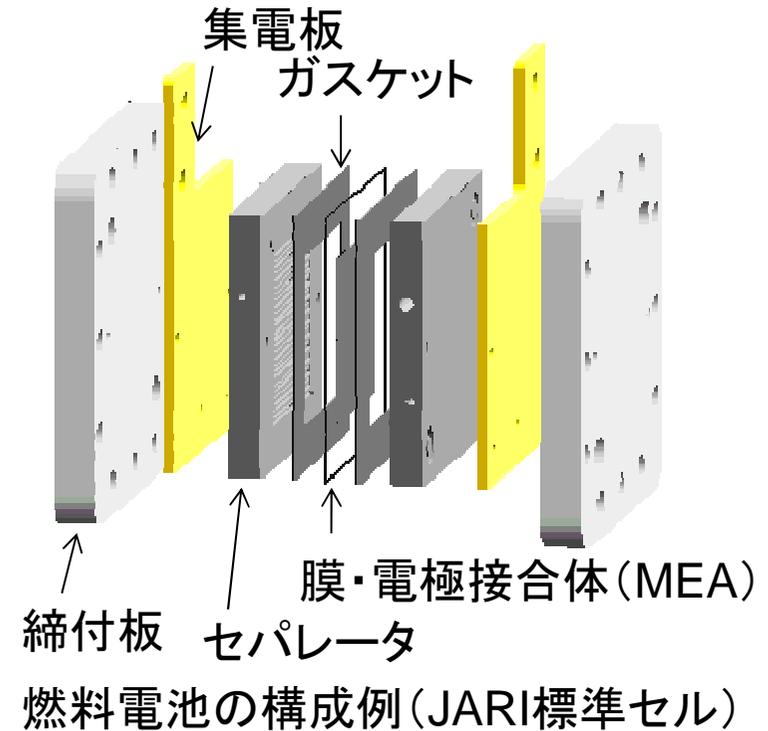
<歴史>

- ・英国のW. Grove卿が1839年に燃料電池の実験に成功
- ・1950年頃～宇宙用として開発(アルカリ形)
- ・1980年代～定置用・移動用電源として日米欧など各国で積極的な開発

主な燃料電池の種類

燃料電池の種類	固体酸化物形 (SOFC)	溶融炭酸塩形 (MCFC)	リン酸形燃料電池 (PAFC)	固体高分子形 (PEFC)	直接メタノール形 (DMFC)	アルカリ形 (AFC)
運転温度 / °C	700~1000	600~700	160~210	~100	~80	~240
負極燃料/正極酸化剤	H ₂ , CO / 空気	H ₂ , CO / 空気	H ₂ / 空気	H ₂ / 空気	メタノール / 空気	H ₂ / O ₂ (CO ₂ 不含)
電解質	ZrO ₂ (Y ₂ O ₃)など	Li/K, Li/Na 炭酸塩	H ₃ PO ₄ 水溶液	プロトン交換膜	プロトン交換膜	KOH 水溶液
電荷担体	O ²⁻	CO ₃ ²⁻	H ⁺	H ⁺	H ⁺	OH ⁻
主な電極触媒	Ni, LaNiOx	Ni, NiO	Pt/C	Pt/C	Pt/C	Ni
主な用途	家庭用~大規模発電用	分散電源 (中規模)	分散電源 (中規模)	自動車、家庭用	携帯用	宇宙用

- ・電解質にプロトン交換膜(数10 μm)を用いる
- ・室温 \sim 100 $^{\circ}\text{C}$ 程度の低温で動作可能
- ・現状では白金系触媒を用いる(コスト高)
- ・自動車用、定置用として開発・市販化

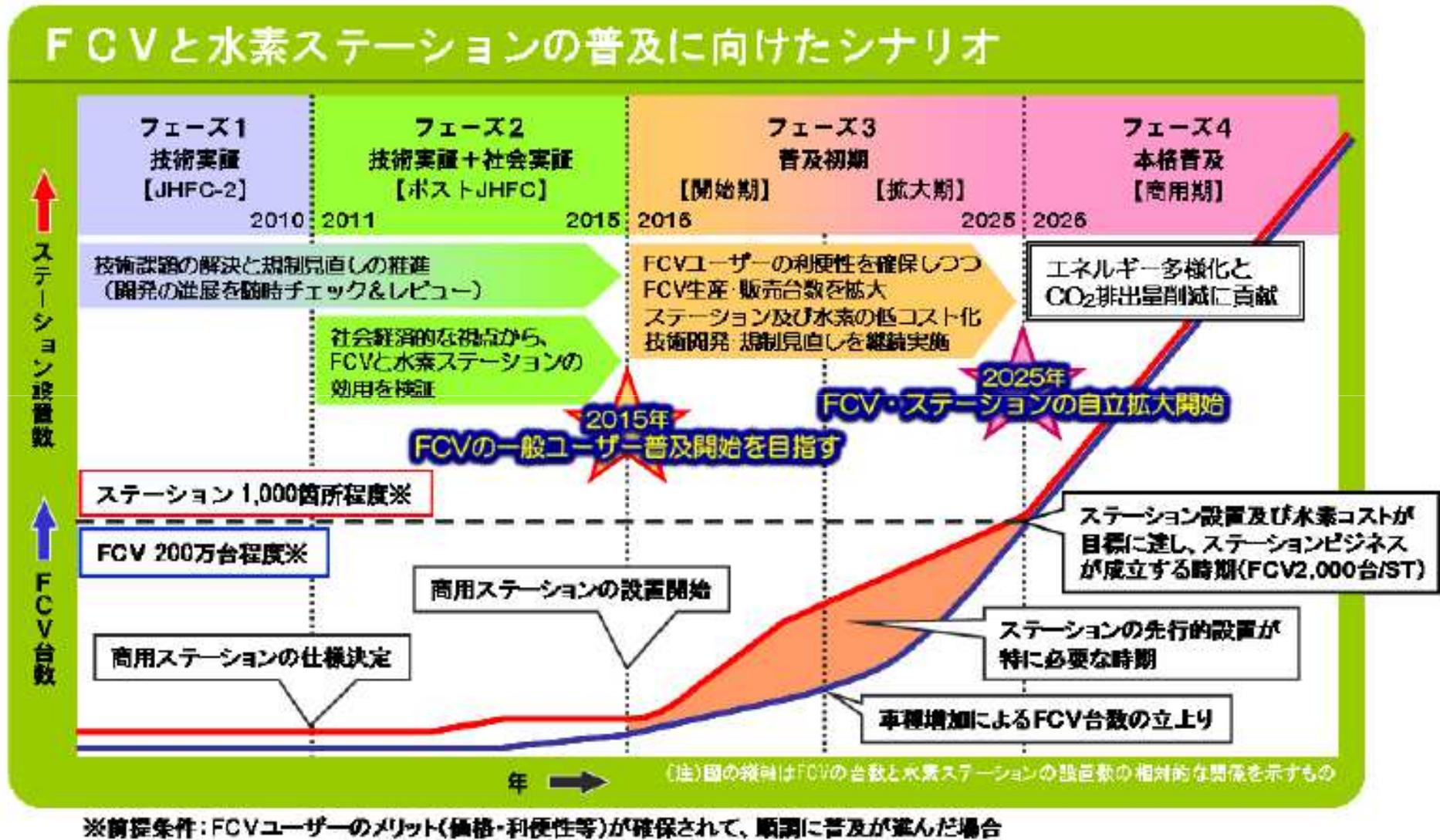


10 nm



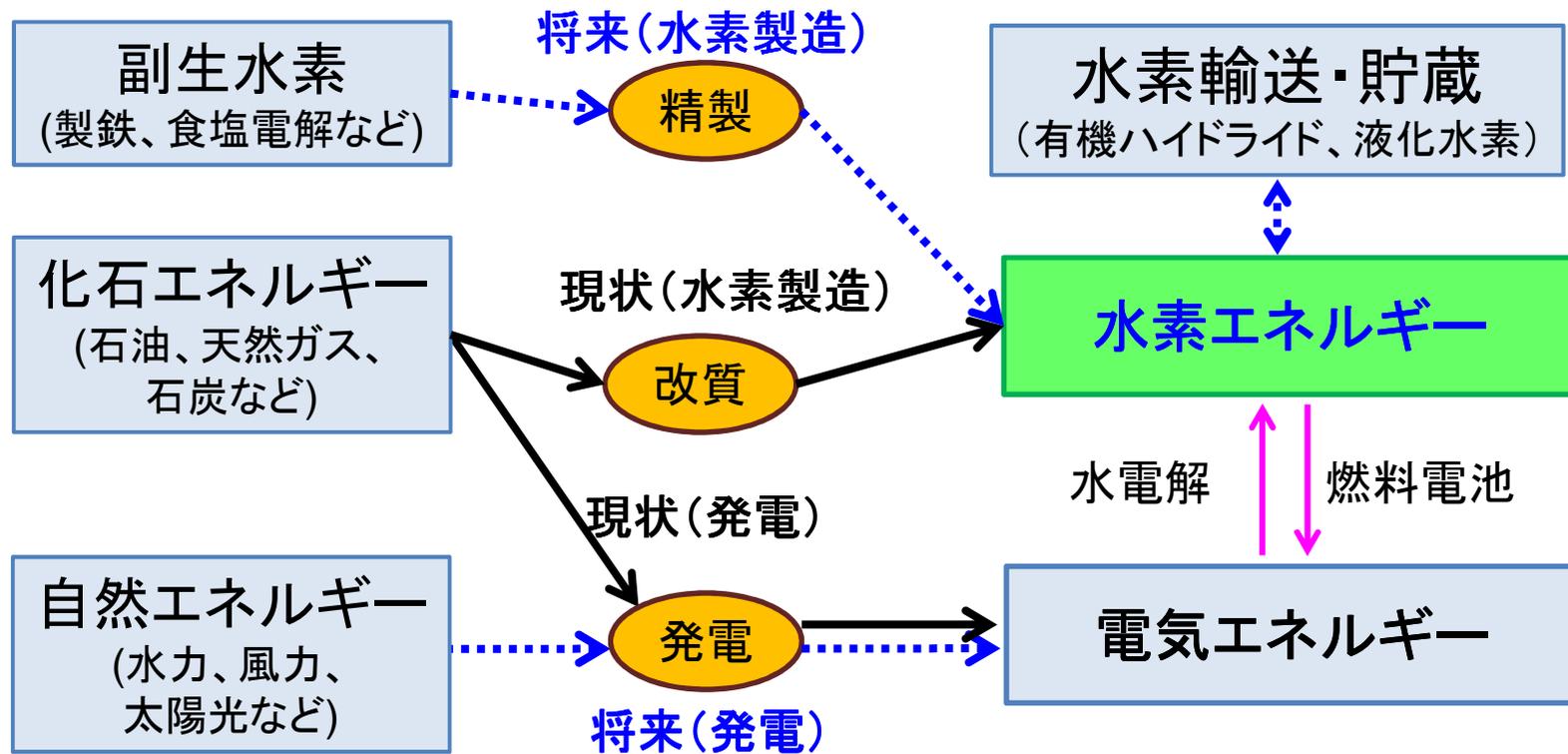
燃料電池自動車とステーションの普及に向けたシナリオ

●2010年3月に燃料電池実用化推進協議会(FCCJ)から発表¹⁾

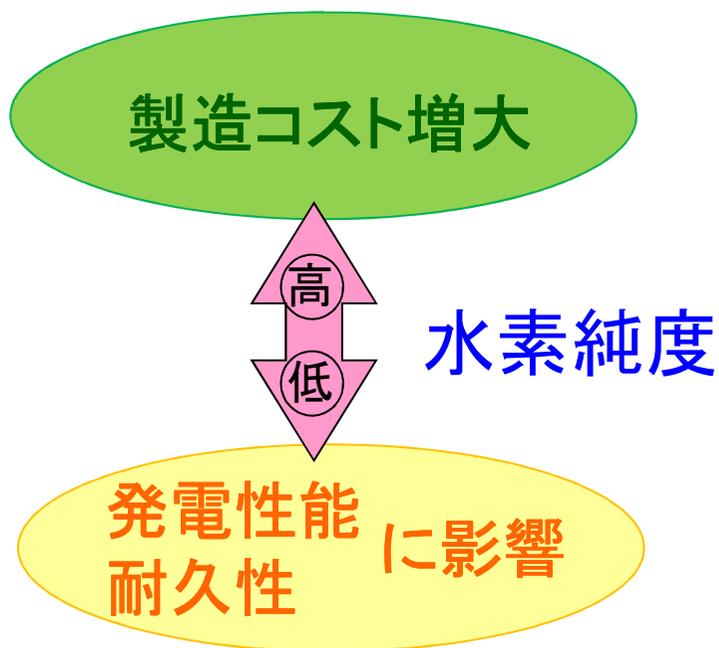


1) 燃料電池実用化推進協議会(FCCJ) Web: http://fccj.jp/pdf/22_csj.pdf

現状の水素製造は、化石エネルギーの水蒸気改質による方法が主
(将来はCO₂を排出しない自然エネルギー由来の水素製造が期待)



- ・2012年に燃料電池自動車用水素の品質規格が発行
(燃料電池などへの影響/水素循環系における濃縮/分析技術などを考慮)
- ・2015年～燃料電池の低コスト化(白金量低減、高出力密度化)や、新規水素供給技術を見据えた品質規格見直し開始(2018年の規格化を目指す)



FCV用水素規格 (ISO 14687-2), 2012年12月発行

Characteristics	Type I, Type II Grade D
Hydrogen fuel index (minimum mole fraction)	99.97%
Total non-hydrogen gases	300 $\mu\text{mol/mol}$
Maximum concentration of individual contaminants ($\mu\text{mol/mol}$)	
Water (H_2O)	5
Total hydrocarbons (Methane basis)	2
Oxygen (O_2)	5
Helium (He)	300
Total Nitrogen (N_2) and Argon (Ar)	100
Carbon dioxide (CO_2)	2
Carbon monoxide (CO)	0.2
Total sulfur compounds (H_2S basis)	0.004
Formaldehyde (HCHO)	0.01
Formic acid (HCOOH)	0.2
Ammonia (NH_3)	0.1
Total halogenated compounds (Halogenate Ion basis)	0.05
Maximum particles concentration	1 mg/kg

表 1.1.1.3-3 製品水素分析結果(2008年12月)

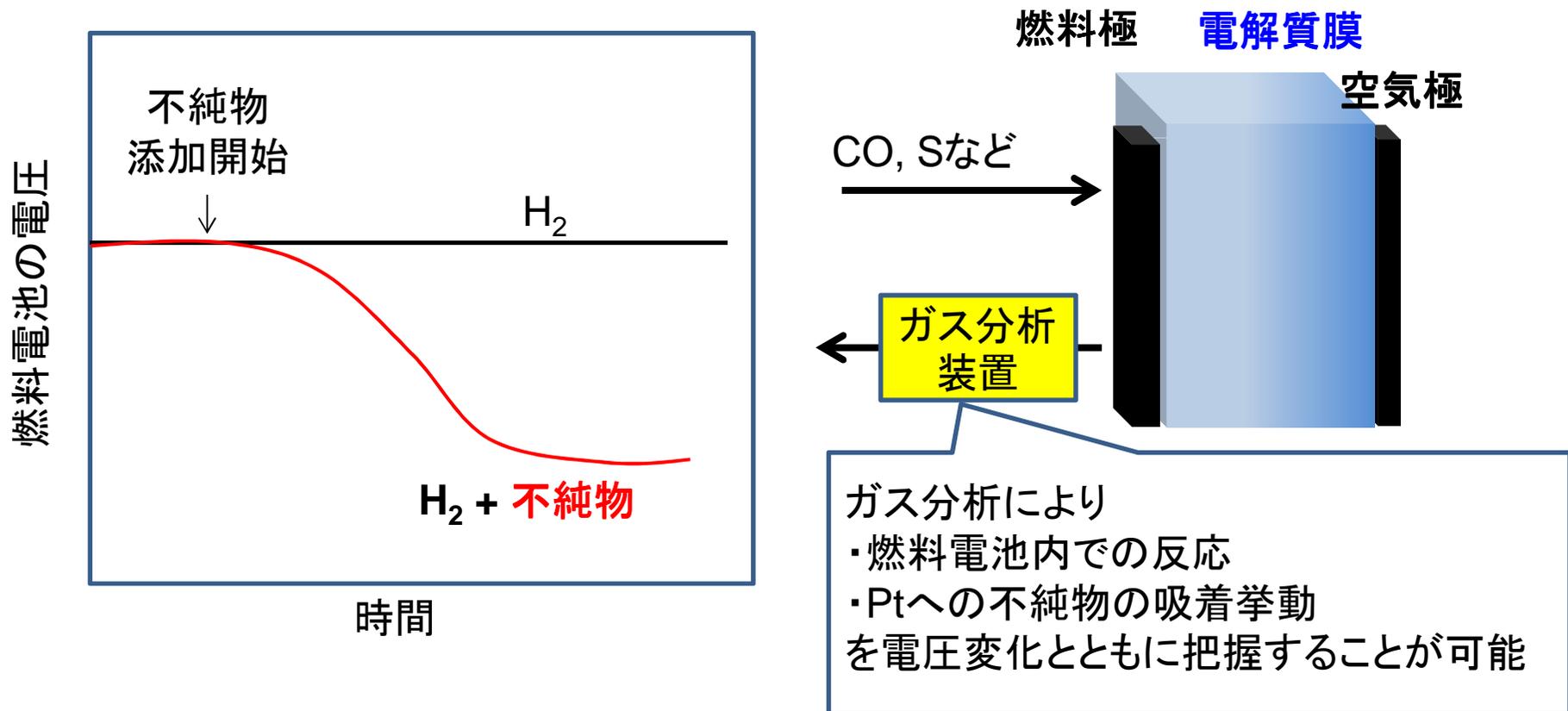
分析対象物質	分析値 ¹⁾ (単位:vol ppm)							検出下限濃度	分析方法(概略)
	市原 灯油 改質	横浜・大黒 脱硫ガソリン 改質	川崎 メタノール 改質	千住 都市ガス 改質	セントレア 都市ガス 改質	大阪 都市ガス 改質	相模原 ⁶⁾ アルカリ 水電解		
一酸化炭素	0.06	<0.01	<0.01	0.01	0.05	0.16	-	0.01	GC-FID
二酸化炭素	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.02	0.35	-	0.01	GC-MS
全炭化水素 ²⁾	:メタン	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	0.19	-	0.05	GC-FID
	:非メタン	0.13	<0.05	<0.05	<0.05	0.40	-	0.05	GC-FID
ベンゼン	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	0.006	-	0.005	GC-MS
硫黄化合物 ³⁾	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	-	0.0001	IC
メタノール	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	-	0.01	GC-MS
ホルムアルデヒド	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	-	0.01	DNPH/HPLC
アセトアルデヒド	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	-	0.01	DNPH/HPLC
ギ酸	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	-	0.01	IC
アセトン	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	-	0.01	DNPH/HPLC
アンモニア	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	-	0.001	IC
水分	<0.5	3.4	<0.5	<0.5	<0.5	0.74	-	0.5	露点計
酸素	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	-	0.01	微量酸素計
アルゴン	<0.03	1.13	<0.03	1.34	0.39	0.54	-	0.03	GC-MS
窒素	0.04	24.6 ⁴⁾	0.32	6.91	10.9	2.05	26.9 ⁴⁾	0.03	GC-MS
ヘリウム	<3	<3	<3	<3	<3	<3	-	3	GC-TCD
ハロゲン化合物 ⁵⁾	:F ⁻	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	-	0.05	IC
	:Cl ⁻	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	-	0.05	IC
	:Br ⁻	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	-	0.05	IC

- 1) 濃度は全て体積換算とした。
- 2) 全ての炭化水素濃度を炭素数1の化合物換算で合計して定量した。
- 3) 全ての硫黄化合物をSO₂換算で合計して定量した。
- 4) 高濃度のため、GC-MSでの定量が困難であり、GC-TCDにて定量した。
- 5) それぞれF⁻、Cl⁻、Br⁻濃度として定量した。
- 6) 窒素のみの分析。

・COの検出結果が規格値(0.2ppm)と近いケースがある
 ・硫黄化合物は検出下限以下

燃料電池への影響が大きい物質(硫黄、CO)による性能低下機構解析

⇒そのためには発電中の排出成分(ガス)をリアルタイムで測定することが重要



ガス分析に必要な条件:

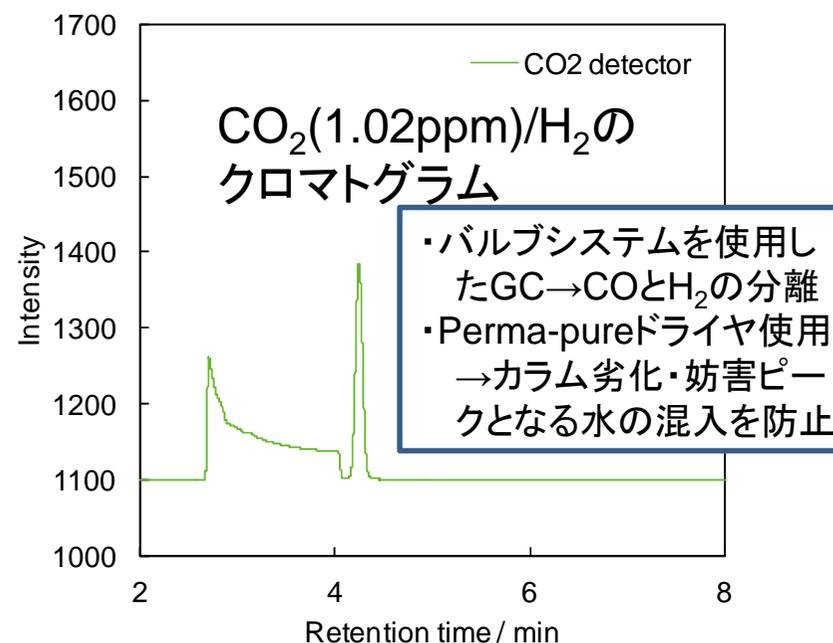
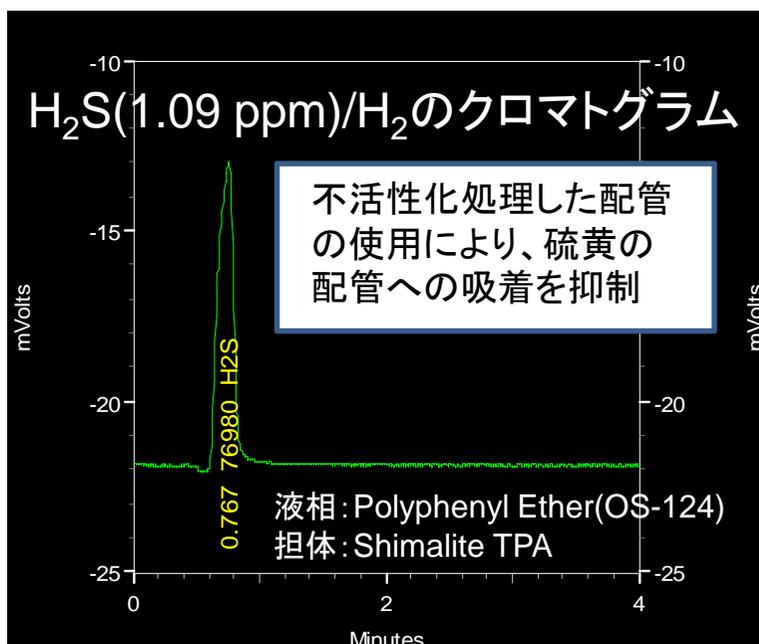
- ・少ないガス流量 ($\sim 100 \text{ mL min}^{-1}$)
- ・低濃度 (ISO14687-2で規定される程度)
- ・水分を多く含む ($\sim 100\% \text{RH}$)
- ・連続分析 (数分間隔の分析を、数十時間
→オンラインでの測定が必要)

各種ガス分析装置の比較

	濃度範囲	必要なガス量	妨害成分
ガスクロマトグラフ (GC)	○ (ppbレベルも可能)	○ (少ない)	△～○ (水の干渉、カラム劣化)
四重極型質量分析計 (Q-MS)	× (定量下限は～数10 ppm程度)	○ (少ない)	× (COがN ₂ のピークと重なる)
赤外分光 (ND-IR、FT-IRなど)	△ (ppm程度)	× (1L min ⁻¹ 程度必要)	× (水の干渉)

⇒GCを
本研究
に適用

成分	H ₂ S, SO ₂	CO
検出器	FPD (Flame Photometric Detector)	PDHID (Pulse Discharged Helium Ion Detector)
原理	硫黄を含む試料を水素中で燃焼させたときの発光を、光電子増倍管で測定	励起させたHeが基底状態に戻る際に発生する光エネルギーを利用し、対象成分をイオン化して検出
選定理由	硫黄成分を選択的に感度よく、安定して測定可能	TCDやFIDに比べてCO、CO ₂ が低濃度まで測定可能(～数10ppb)



-
1. 背景および目的
 2. 水素燃料中の硫黄化合物による
燃料電池の性能低下機構解析
 3. 水素燃料中のCOによる
燃料電池の性能低下機構解析

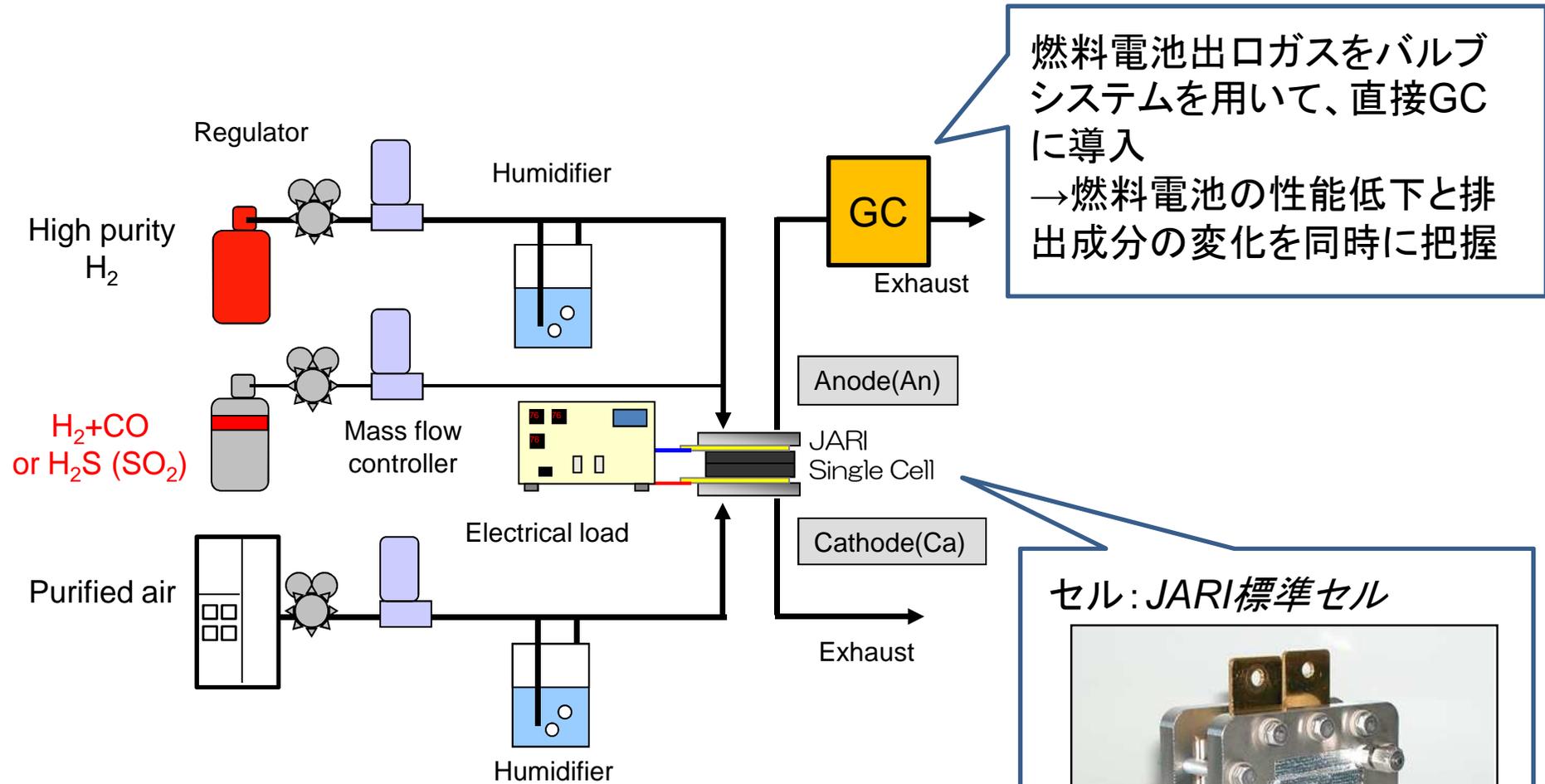
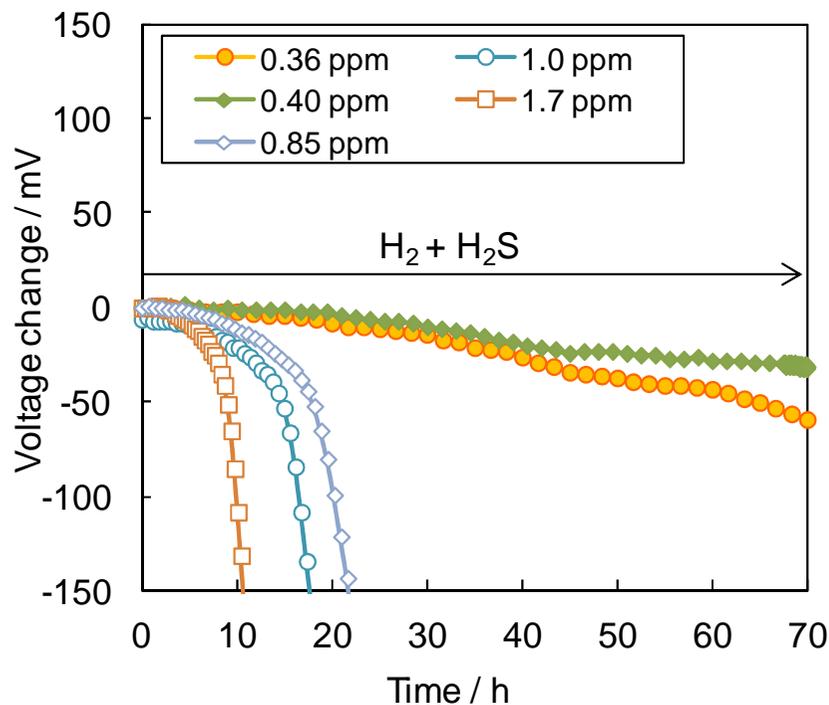


Fig. Experiment apparatus

セル: JARI標準セル



横軸 = 濃度



横軸 = H₂S供給量

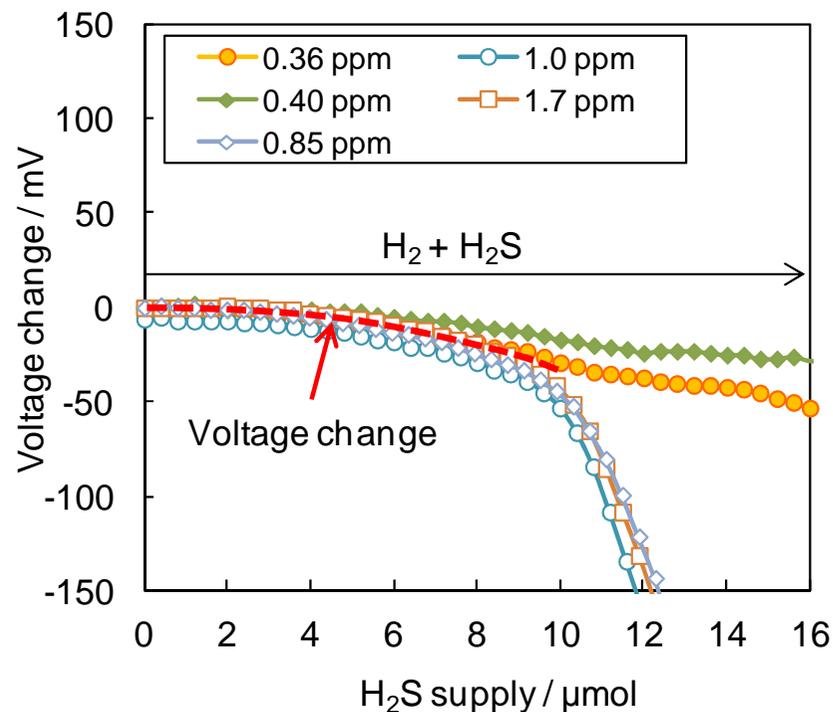
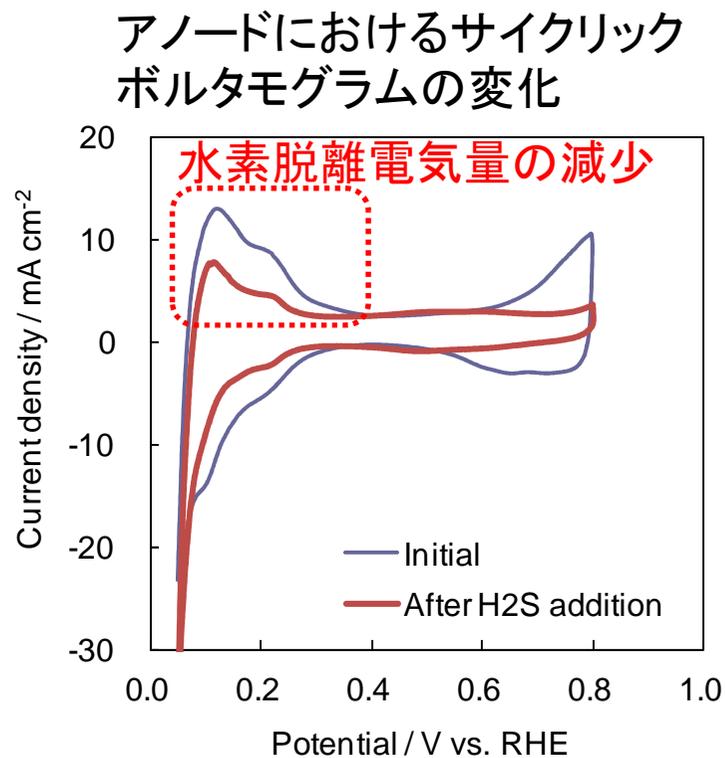


Fig. Voltage change by H₂S at $T_{\text{cell}} = 80^{\circ}\text{C}$, 1 A cm^{-2} and anode platinum loading of 0.4 mg cm^{-2} .¹⁾

電圧低下初期のH₂Sの影響は供給量で整理できる(蓄積型)

1) Y. Matsuda et al., *JARI Research Journal*, **32**(7) 345-348 (2010).



H₂S添加前後における水素脱離電気量の変化

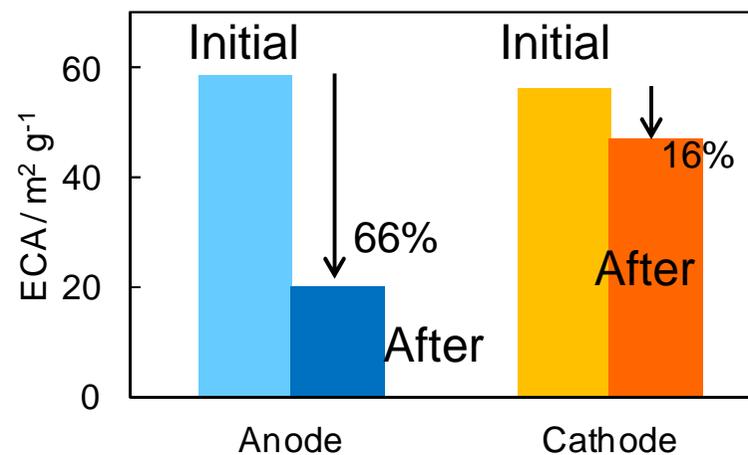


Fig. Change of the electrochemically active surface area (ECA) before and after the H₂S (0.85 ppm, 25 h) test.

硫黄はアノードだけでなく、電解質膜を透過してカソードにも影響する可能性あり

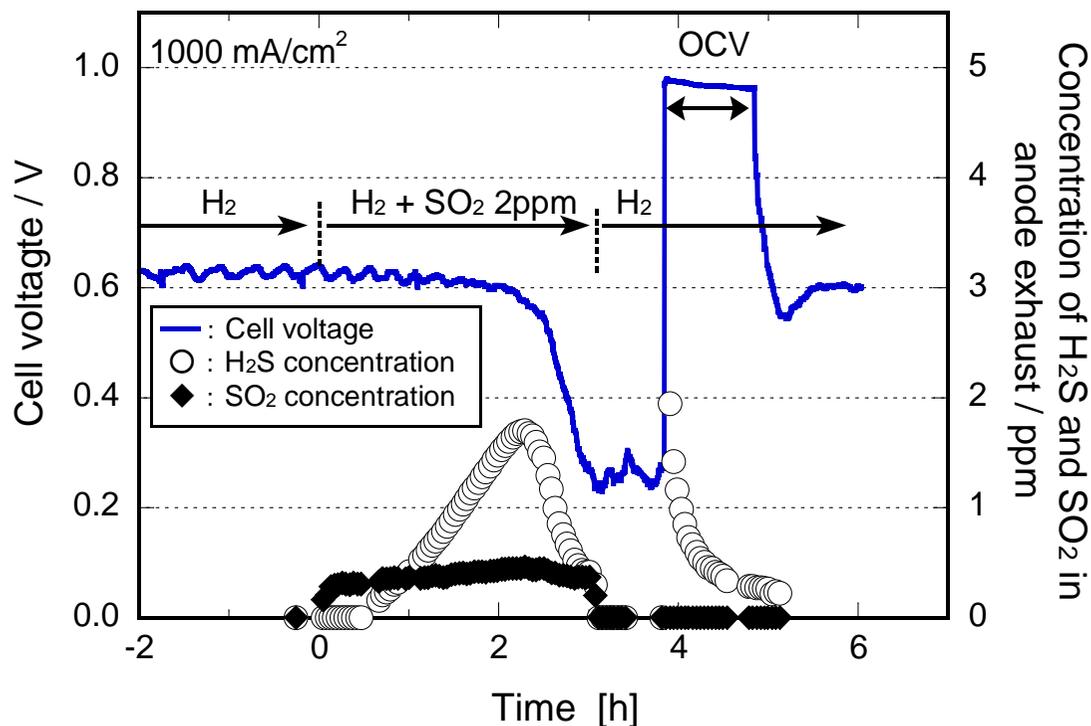


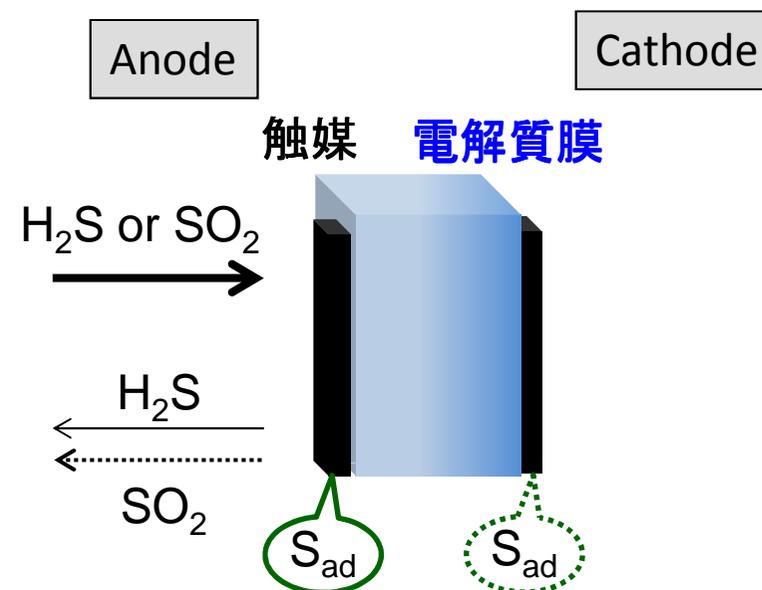
Fig. Effect of SO₂ (2 ppm) on PEFC performance at 80°C, 1000mA cm⁻² and 0.3 / 0.3 mg-Pt cm⁻².

- ・アノード出口でSO₂に加え、H₂Sも検出
初期のH₂S濃度は徐々に増加
- ・急激な電圧低下の後に、H₂S, SO₂濃度が減少
- ・OCVでH₂Sが脱離し、セル電圧が回復

H₂S adsorption / desorption¹⁾



SO₂ adsorption / desorption²⁾



- ・硫黄成分は主にアノード触媒上に吸着・蓄積(水素酸化反応の阻害)
- ・SO₂は一部がH₂Sに還元され、アノードから排出される
- ・硫黄成分はカソードにも移動し、Pt上に被毒した可能性あり
- ・カソードが硫黄被毒したとき、アイオノマーの劣化が引き起こされる可能性あり³⁾
- ・自動車用燃料電池システムを想定した水素循環系では、電圧低下が見られるまでは濃縮しない(ただし急激な電圧低下後は濃縮)

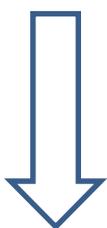
1) R. Mohtadi et al., *Electrochem. Solid-State Lett.*, **6**(12), A272-A274 (2003)

2) A. Contractor, L. Hira, *Electroanal. Chem.* **93**, 99(1978)

3) D. Imamura, E. Yamaguchi, *ECS Trans.*, **25**(1) 813-819(2009).

-
1. 背景および目的
 2. 水素燃料中の硫黄化合物による
燃料電池の性能低下機構解析
 3. 水素燃料中のCOによる
燃料電池の性能低下機構解析

- ✓COは燃料電池の発電性能を低下させる
- ✓白金担持量(とくにアノード)が低減され、かつ運転温度が低いとき、電圧への影響が大きい
- ✓水素ステーションにおいてCO濃度の実測値が規格値と近い¹⁾



COが規格値の濃度
(0.2 ppm)で影響を調査

セル温度60°Cかつ低Pt担持量
では、電圧低下量が大きい

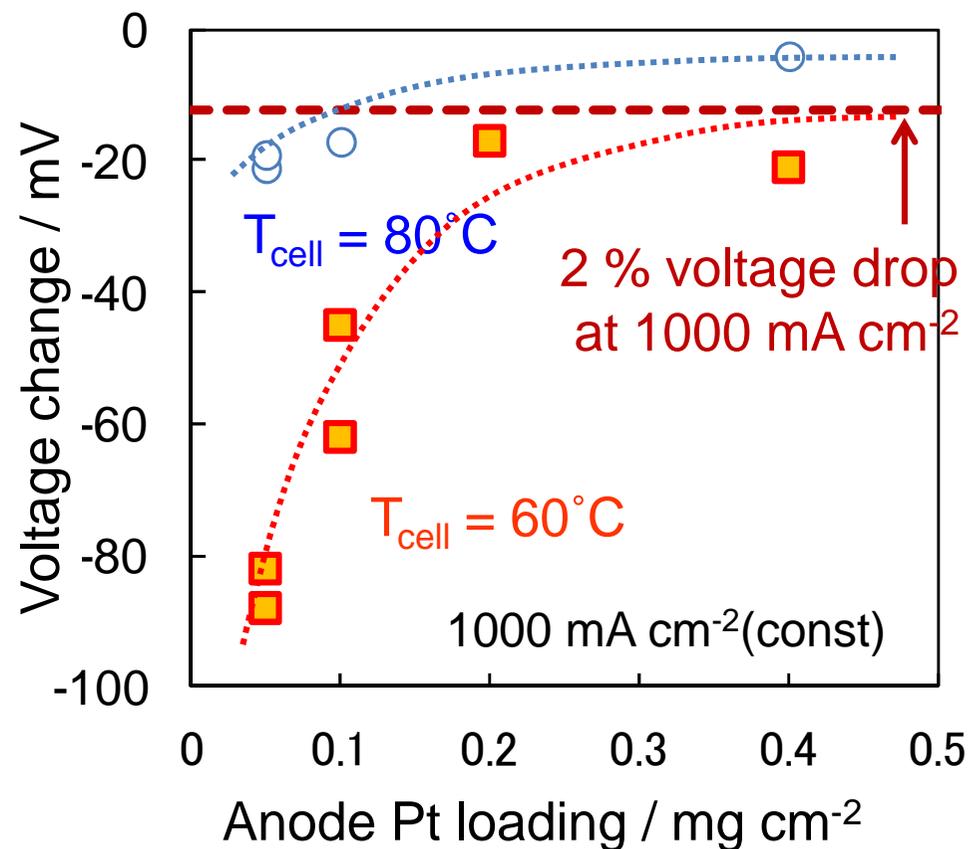


Fig. Relationship between anode platinum loading and voltage change by CO(0.2 ppm).

1) (財)石油産業活性化センターほか、燃料電池システム等実証研究(第2期JHFCプロジェクト)報告書、P.24、平成23年3月

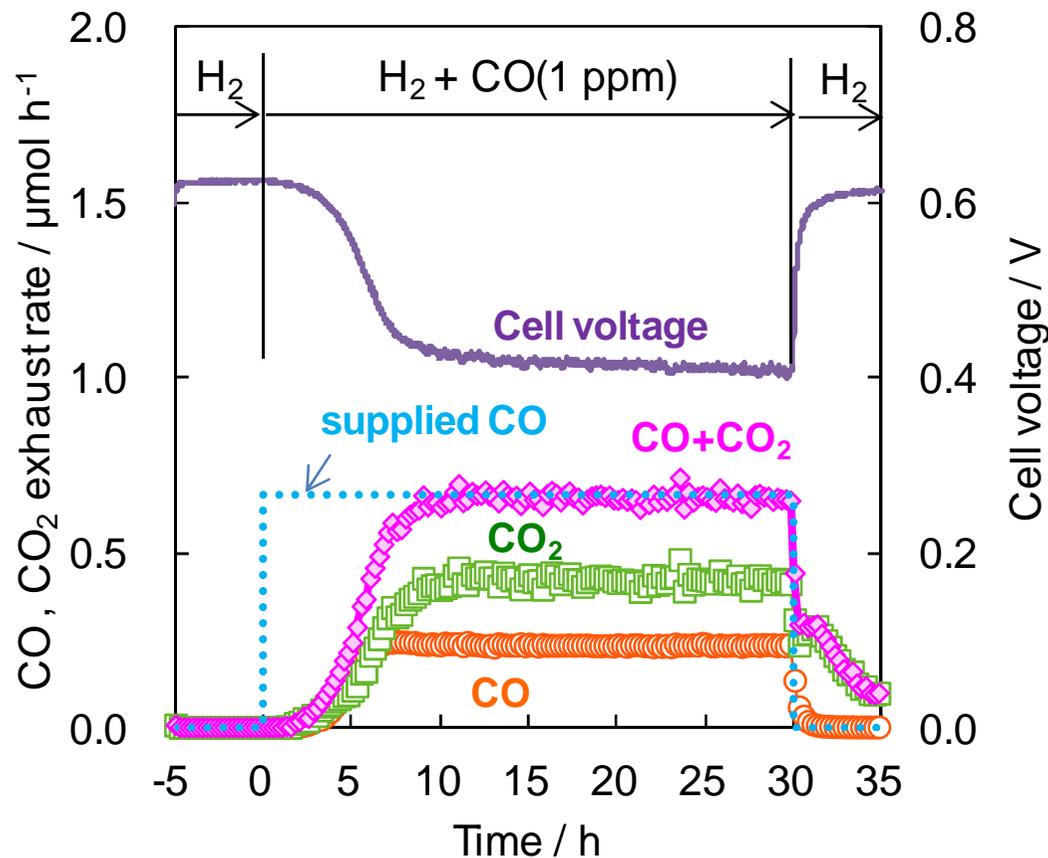


Fig. CO and CO₂ concentration at the anode outlet during the CO(1 ppm) exposure test.

CO添加中(0~30 h) :

- ・約2 hから電圧が低下するとともに、アノード出口のCO、CO₂排出速度が上昇
- ・10 hに電圧がほぼ一定。また、CO供給速度と、CO+CO₂排出速度が一致

H₂へ切替後(30 h~) :

- ・電圧はほぼ回復
- ・CO排出速度は0となる
- ・CO₂排出速度はなだらかに低下

- ・硫黄化合物の燃料電池アノードにおける吸着・反応を調査
 - ⇒ H_2S 、 SO_2 はアノードへの吸着による影響が大きい
 - 一部はカソードにも移動し、吸着する可能性あり
- ・COの燃料電池における吸着・反応を調査
 - ⇒アノードへの吸着による影響が大きい
 - セル温度 60°C ではCOが低濃度(0.2 ppm)でも、CO吸着量が増大
- ・ガスクロマトグラフによる出口ガス分析は燃料電池における不純物の挙動を把握するために有効なツール
- ・今後の課題: より低濃度での硫黄成分測定
 - 低白金量でかつ低濃度(ppbレベル)、数10時間での測定
 - 検出器の感度向上と、安定性を両立させることが必要

謝辞 本研究は、NEDO(新エネルギー・産業技術総合開発機構)の支援により行われました。
関係各位に深く感謝いたします。