

水素中のギ酸が自動車用燃料電池の発電性能に及ぼす影響

Effect of Formic Acid on the Performance of a PEFC for Fuel Cell Vehicles

清水 貴弘*¹
Takahiro SHIMIZU

松田 佳之*¹
Yoshiyuki MATSUDA

Abstract

We investigated the effect of formic acid on the performance of a polymer electrolyte fuel cell (PEFC) for fuel cell vehicles, to provide technical information on contaminant components regarding future revision of the quality specification of hydrogen fuel, described as ISO14687-2. The cell performance showed a slight decay, only a few millivolts change in cell voltage, when hydrogen with 15 ppm (75-fold of the present allowable concentration) of formic acid was fed to the anode, operated at 1.0 A cm⁻². Analysis of exhaust gases at the cell outlets revealed that most of the formic acid permeated through the electrolyte membrane to the cathode and oxidized to CO₂. Therefore, formic acid seems not to affect the performance of a PEFC within the present specifications.

1. はじめに

エネルギー安全保障の確保や温室効果ガスの排出削減のため、水素社会の実現に向けた取り組みが求められている¹⁾。モビリティ分野では、燃料電池自動車(FCV)や水素ステーションの普及による水素利用の拡大が進められており、FCVの量産化や低価格化に加え、水素供給コストの低減は重要な課題のひとつである。FCVに供給する水素については、コスト低減にともなう水素品質の低下により発電性能への影響が生じることを避けるため、国際的に燃料仕様が定められている²⁾。この燃料仕様は、アノード(負極)触媒の低Pt化や電解質膜の薄膜化等のFCV技術の進展にともない、定期的に見直しが図られている³⁾。

一般財団法人日本自動車研究所(JARI)では、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)事業において外部有識者から助言をいただきながら燃料仕様の見直しに係る不純物成分を選定し、水素中不純物の影響評価としてFCV用水素燃料仕様の国際標準化に資するデータを、主に発電試験により取得してきた。近年では、現行の許容濃度である0.2 ppmのCOが不純物とし

て高純度水素に混入した場合の固体高分子形燃料電池(PEFC)の発電性能とPt上のCO被覆率の関係や、カソード(正極)からの透過酸素がアノードにおいてCO酸化に重要な役割を果たすことを明らかにした⁴⁾。本研究では、許容濃度の見直しが進められている不純物成分のうち、ギ酸(許容濃度: 0.2 ppm²⁾)が発電性能に与える影響について検討を行った。

2. 実験方法

2.1 単セルおよび CCM(Catalyst Coated Membrane)

単セルを使用した発電試験には、JARI標準セル(電極面積25 cm², 2本流路サーペンタイン)⁵⁾および市販の触媒層付き電解質膜(CCM)を用いた。セル温度は、標準セルのセパレータのガス流路裏面に設けた熱媒用流路に外部温調ユニットで温度制御した温水を循環させることで制御した。CCMの電極触媒にはPt/Cが用いられ、Pt担持量はアノードが0.05 mg cm⁻², カソードが0.4 mg cm⁻², 電解質膜厚は15 μmである。ガス拡散層(GDL)にはSGL社製GDL(28BC)を用いた。サイクリックボルタメトリーにより、セル温度40°C, 相対湿度

*1 一般財団法人日本自動車研究所 電動モビリティ研究部
博士(工学)

100%で測定した水素吸着波の電気量から算出したアノードのPtの電気化学的有効表面積は約60 m² g⁻¹である。

2.2 実験装置

水素中不純物の影響評価は発電試験および単セルからの排出ガス分析により実施した。Fig. 1に単セル発電試験装置の構成図を示す。不純物(ギ酸)を混合した水素は、加湿器を通過させずにアノード入口部分の配管で高純度水素と合流させて単セルに供給した。

また、排出ガス分析は島津製作所製GC/MS装置(GCMS-QP2010)を用いてガスクロマトグラフィー質量分析法により行った。Fig. 1中の①はアノード入口でのガス分析、②はアノード・カソード出口におけるガス分析時にガスを採取するポートを示している。

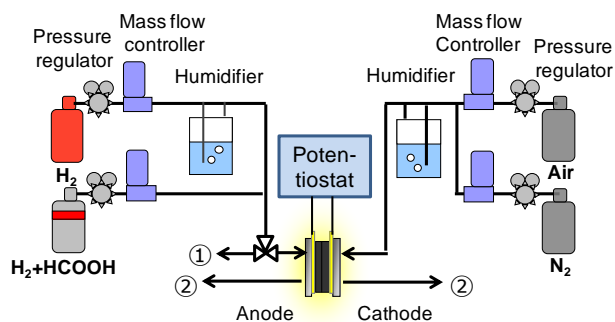


Fig. 1 Schematic diagram of the fuel cell test station for the analysis of exhaust gases.

2.3 試験条件

Table 1に単セル発電試験条件を示す。ここで、アノードガスには高純度水素(純度99.99999%)またはギ酸を含む水素を使用し、カソードガスには精製空気を使用した。

Table 1 Experimental conditions.

Stoichiometry (fuel/air)	1.4 / 2.5
Cell temperature/°C	60
Dew point (Anode/Cathode)/°C	Dry / Dry
Current density/A cm ²	1.0, 1.5, 2.0
Pressure (cell outlet)/kPaG	0
HCOOH concentration/ppm	15

ガス分析時の試験条件をTable 2に示す。アノードガスには高純度水素またはギ酸を含む水素を使

用し、カソードガスには、通常の発電試験とは異なり、高純度窒素を使用した。これは、カソードガスに精製空気を使用すると、単セルを構成する部材が酸化されてCO₂が生成した場合に、ギ酸由来の反応生成物として予想されるCO₂との区別が困難となる可能性を考慮したためである。ガス流量は、Table 1に示す条件で発電した場合の単セルのアノード出口からの排気量を想定し、アノード・カソード両方に適用した。また、CCMを極度に乾燥させないため、ガスは室温で加湿した。

Table 2 Conditions for the formic acid exposure test.

Anode/Cathode gas	H ₂ / N ₂
Gas flow rate/mL min ⁻¹	75 / 75
Cell temperature/°C	60
Dew point (Anode/Cathode)/°C	25 / 25
Current density/A cm ²	0
HCOOH concentration/ppm	15

3. 結果および考察

3.1 単セル発電試験

はじめに慣らし運転として、高純度水素を燃料に用いて電流密度1.0 A cm⁻²で10時間以上発電した。その後、ギ酸を含む水素に燃料を切り替えて25時間発電した。引き続き、電流密度を1.5, 2.0 A cm⁻²として1時間ずつ発電した。

Fig. 2に電流密度1.0 A cm⁻²におけるセル電圧の経時変化を示す。ここで、試験開始時間は定負荷の慣らし運転で使用した高純度水素からギ酸を含む水素にアノードガスを切り替えた時点とした。ギ酸を許容濃度の75倍である15 ppmとしてアノードに供給した場合、25時間で電圧低下量は約5 mVとわずかだった。

JARIの過去の成果⁶⁾では、水素利用率17%、セル温度80°Cのとき、1,000 mA cm⁻²において100 ppmのギ酸が燃料水素に含まれていても10時間後の電圧低下が6 mVとされている。本研究の15 ppmにおいても、同様に電圧低下への影響は少なかった。

次に、高負荷で単セルを運転したときのギ酸による電圧への影響を調査した。Fig. 3に高純度水素またはギ酸を添加した水素を燃料とした場合における電圧の電流密度依存性を示す。電流密度1.0 A cm⁻²ではギ酸による明確な電圧への影響は見られなかったが、電流密度を2.0 A cm⁻²まで増加させ

ると、ギ酸を添加した場合は高純度水素の場合に比べてわずかに電圧が低下した。この理由としては、電流密度の増加により、単セルに供給されるギ酸の絶対量が増加したためと考えられる。

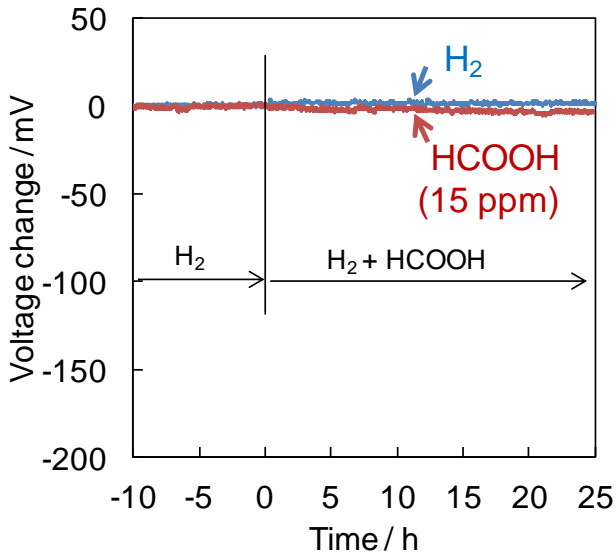


Fig. 2 Voltage change at a current density of 1.0 A cm^{-2} with or without a 15 ppm HCOOH addition to H_2 fuel.

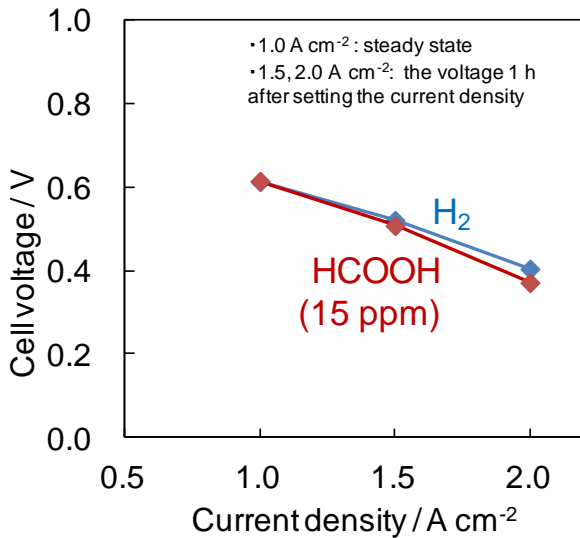


Fig. 3 Variation of cell voltage at a current density of 1.0, 1.5, and 2.0 A cm^{-2} with or without a 15 ppm HCOOH addition to H_2 fuel.

3.2 排出ガス分析

水素中不純物として100 ppmのギ酸がアノードに供給された場合、電極触媒のPtに反応性中間体やCOが吸着して発電性能が低下することが報告

されている⁷⁾。さらに、酸化が進行した場合には、ギ酸が最終的に CO_2 として排出される反応機構が提案されている。

そこで、供給されたギ酸が単セル内でどのように酸化されるか実験的に明らかにするため、ギ酸を含む水素を燃料として使用した場合の排出ガス分析を行った。Fig. 4にギ酸を含む水素を使用して発電したときに想定されるギ酸の反応・移動経路を示す。本研究では、アノードでの反応を想定してアノードから排出されるガスを分析したのに加え、ギ酸またはギ酸由来の成分が電解質膜を透過することを想定してカソードから排出されるガスの分析も行った。ガス分析の対象は、未反応のギ酸およびギ酸酸化の最終生成物である CO_2 の2成分とした。

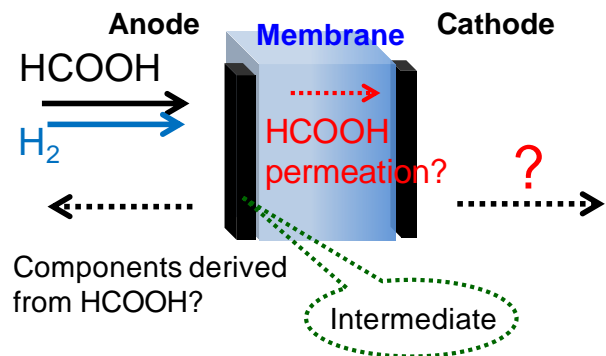


Fig. 4 Supposed reaction pathway of HCOOH.

Fig. 5にアノードおよびカソードにおけるギ酸由来成分の分析結果を示す。

セルに導入する前の段階でアノード入口に供給されたギ酸の濃度をGC/MSで分析した結果は約9 ppmとなった。導入したギ酸濃度が15 ppmだったのに対して検出された濃度が低かった原因としては、供給した不純物ガスが発電装置内の配管等に部分的に吸着したため、物質収支が合わなくなった可能性が考えられる。

無負荷の場合には、セル通過後にアノード出口におけるギ酸濃度の減少が認められ、約3 ppmとなった。このとき、カソード出口においては約4 ppmのギ酸と微量の CO_2 が存在することがわかった。したがって、アノードに供給したギ酸の一部は電解質膜を透過してカソードへ到達したことが考えられる。

ここで、およそ 1.0 A cm^{-2} で発電した状態を模擬するため、外部に設置したポテンショスタットか

ら単セルに0.6 Vの電圧を印加した。その結果、アノード出口から排出されるガス成分のうちギ酸とCO₂がほぼ0 ppmまで低下した。このとき、カソード出口では約7 ppmのCO₂が検出された。このことから、ギ酸が電解質膜を透過し、発電時にはカソードでCO₂に酸化されることが示唆される。

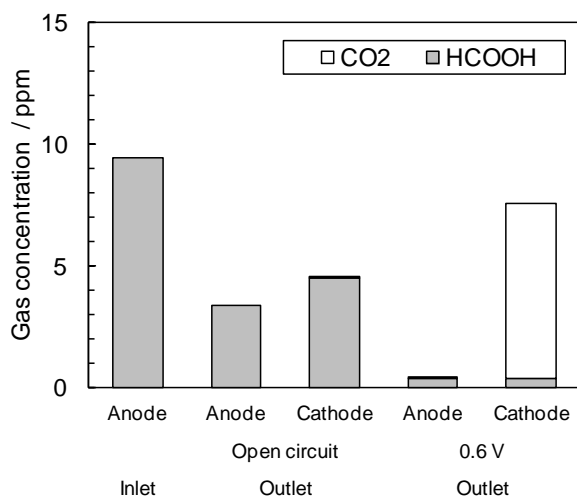


Fig. 5 Concentration of HCOOH and CO₂ in the anode or cathode exhaust gas in an open circuit or 0.6 V.

4. まとめ

本研究では、単セル発電試験中に燃料水素を高純度水素から不純物としてギ酸を許容濃度の75倍である15 ppm含む水素に切り替えることにより、1.0, 1.5, 2.0 A cm⁻²の一定負荷で電圧への影響を調査した。その結果、1.0 A cm⁻²では明確な電圧低下は見られず、2.0 A cm⁻²ではわずかにセル電圧が低下した。

また、セルから排出されるガスをGC/MSにより分析した結果、アノードに添加したギ酸は無負荷の状態でもカソードへと移動することが確認された。さらに、発電を模擬した電圧印加により、セル電圧が0.6 Vのときにはほぼ全量がカソードへと透過し、酸化されてCO₂となることを突き止めた。

以上より、ギ酸が水素中不純物として混入した場合、現行の許容濃度ではPEFCの発電性能に影響を及ぼさないと考えられる。

今後の課題としては、許容濃度付近の不純物濃度でのギ酸の影響調査およびアノード、カソード排出ガス成分分析による物質収支算出の精度向上があげられる。

謝辞

本研究は新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)委託事業「水素ステーションにおける水素ガス品質管理方法の国際標準化に関する研究開発」で得られた成果の一部である。また、鶴見直美氏、本田義成氏に実験および解析をサポートしていただいた。他の関係各位とあわせ感謝する。

参考文献

- 1) 再生可能エネルギー・水素等関係閣僚会議：水素基本戦略 (2017)
- 2) ISO14687-2 : 2012 (2012)
- 3) 富岡秀徳：燃料電池自動車用水素性状に係る国際標準化について, JARI Research Journal, 20130806 (2013)
- 4) Y. Matsuda et al. : Adsorption behavior of low concentration carbon monoxide on polymer electrolyte membrane fuel cell anodes for automotive applications, Journal of Power Sources, 318, p.1-8 (2016)
- 5) 橋正好行ほか：自動車用燃料電池MEAの耐久性評価, JARI Research Journal, 20130805 (2013)
- 6) 辰巳雅仁ほか：燃料電池自動車用水素品質規格, 水素エネルギーシステム, Vol. 30, No. 1, p.49-52 (2005)
- 7) X. Zhang et al. : Influence of Formic Acid Impurity on Proton Exchange Membrane Fuel Cell Performance, Journal of the Electrochemical Society, 157(3), B409-B414 (2010)