

自動車用燃料電池停止時の透過酸素による CO 被毒回復

Recovery from carbon monoxide poisoning by permeated oxygen during start / stop of polymer electrolyte fuel cell for automobile applications

松田 佳之*¹ 中村 慎二郎*¹ 鶴見 直美*¹ 清水 貴弘*²
 Yoshiyuki MATSUDA Shinjiro NAKAMURA Naomi TSURUMI Takahiro SHIMIZU

Abstract

We investigated the influence of permeated oxygen on recovering from carbon monoxide (CO) poisoning when polymer electrolyte fuel cells start or stop. Anode oxygen concentration was measured and single cell tests in the hydrogen circulation system were conducted at two different gas atmospheres while the fuel cell was stopping. When the anode becomes an air atmosphere while the cell is being stopped, the voltage after restart fully recovered due to the CO electrochemical oxidation by increased anode overpotential. The voltage after restart was partly recovered compared to the voltage before even when the anode remains hydrogen atmosphere under stopping conditions. These results clearly demonstrate that the permeated oxygen mitigates the performance decrease caused by CO poisoning.

1. はじめに

2014 年度からの市販化が予定される燃料電池自動車 (FCV) の普及に向け、低廉で高品質な燃料供給が重要である。FCV 用の水素品質規格は 2012 年に水素中不純物の許容濃度が規定された ISO14687-2 として発行された¹⁾。不純物の許容濃度は触媒量低減や運転条件の変更など、燃料電池の開発動向に合わせた見直しが必要であり、次期規格改訂の準備が進められている。

一酸化炭素 (CO) は水素中不純物のうち、一定電流条件で燃料電池の発電性能に対する影響が大きい²⁻³⁾。また CO は水素ステーションでの実測値と ISO14687-2 における許容濃度 (0.2 ppm) が近いケースもある⁴⁾。自動車用燃料電池では、負荷変動や起動停止などの運転状態の影響も考慮する必要がある。CO による発電性能への影響は、負荷変動中では一定電流条件に比べて電圧低下が軽減されることがわかっているが⁵⁾、起動停止条件の影響は不明である。発電を停止してガス供給を遮断すると、アノード / カソードのガスが互い

に拡散する。このうち酸素がアノードに透過したとき、CO 被毒回復することが期待できる。そこで本研究では、次期規格改訂に向けた CO の許容濃度見直しの議論に活用するため、燃料電池停止時の透過酸素による CO 被毒回復挙動を把握した。

2. 実験方法

2.1 膜 / 電極接合体 (MEA) および単セル

電解質膜は、Nafion® NR-211 (デュポン製、膜厚 25 μm) を使用した。触媒ペーストは Pt / C 触媒 (TEC10E50E, 46 wt%Pt, 田中貴金属工業製) と Nafion® 分散溶液 (デュポン製, DE2020 CS) を混合して作製した。触媒層はバーコータを使用して PTFE シート上に塗布した。触媒担持量はアノード / カソード = 0.1 / 0.3 mg cm⁻² とした。触媒層を電解質膜に 135 °C でホットプレスし、電極の幾何面積が 25 cm² の MEA を作製した。ガス拡散層はアノードに 24BCH, カソードに 25BCH (ともに SGL Carbon 製) を使用した。単セルは JARI 標準セルを用いた。

2.2 燃料電池停止時のアノード透過酸素測定

燃料電池での発電を止めてアノード, カソード

*1 一般財団法人日本自動車研究所 FC・EV研究部

*2 一般財団法人日本自動車研究所 FC・EV研究部 博士(工学)

のガスを停止すると、両極に残留するガスが互いに拡散する。アノードに酸素が多く存在するケースではCO被毒の回復に結びつく可能性がある。そこでアノードにおいてカソードから透過する酸素濃度および電圧を測定した。

酸素濃度の測定には、Fibox 3 (Presens社製)を使用した。この酸素濃度計は、光学式のためガスの採取が不要である。またセンサ部分が小型でありオンラインでの測定が可能である。酸素濃度計はFig. 1に示すようにアノード出口側に1/4 inch三方継手を介して取り付けられた。セル温度、加湿温度は室温(26°C)とした。アノードに水素、カソードに空気を1000 mL min⁻¹ずつ5 min供給し、発電装置およびセル内のガスを十分に置換した。アノード、カソードのガス流量およびバルブの開閉をTable 1に示す2つの条件で切り替えた。

Case 1では水素の供給を停止したあと、アノード出入口のバルブを閉じるが、カソードは空気を供給し続けた。この時空気がアノード側へ透過し、アノードの電位が上昇することが想定される。Case 2では水素、空気ともに供給を停止し、両極の出入口に取り付けたバルブを閉じる。この時、空気中の酸素は水素との反応で消費され、アノード、カソードが水素と窒素の混合雰囲気となり、アノード電位が上昇しないと考えられる。

2.3 停止 / 再起動によるCO被毒回復の調査

COを添加した水素を燃料として、単セルで停止および再起動を伴った発電試験を実施したときの

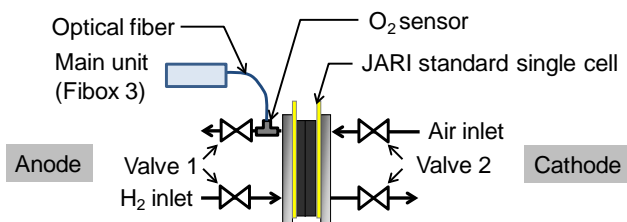


Fig. 1 Measurement of anode O₂ concentration

Table 1 Anode O₂ measurement

Conditions	Anode		Cathode	
	H ₂ / mL min ⁻¹	Valve1	Air / mL min ⁻¹	Valve2
Case 1	0	Close	1000	Open
Case 2	0	Close	0	Close

Table 2 CO exposure test procedure

Current density	250, 0 mA cm ⁻²
Fuel / Air utilization rate	40 / 40 %
Cell temperature	60 °C
Anode / Cathode dew point	Non-humidified / 40 °C
Pressure at cell outlet	5 kPaG
CO concentration	0, 10 ppm

CO被毒回復挙動を調査した。発電試験には、アノードの出口ガスを再びセル入口に戻す水素循環系を備えた発電試験装置を使用した⁶⁾。Table 2に試験条件を示す。CO濃度は、被毒の影響と再起動後の回復効果を明確に確認するため、許容濃度(0.2 ppm)より高い10 ppmとした。ここで燃料利用率は、セルに供給した燃料流量に対する発電に利用した燃料流量の割合として定義した。

まず高純度水素を燃料として、電流密度250 mA cm⁻²で8 h慣らし運転を実施した。慣らし運転終了後、燃料を水素または10 ppmのCOを添加した水素に切り替え、16 h発電を継続した。その後、電流密度を0 mA cm⁻²(無負荷)にした。無負荷の間は、セルをTable 1に示したCase 1またはCase 2の状態でも保持した。8 h後、再び250 mA cm⁻²で発電を行い、再発電後の電圧を調査した。

3. 結果および考察

3.1 停止中におけるアノード酸素濃度の測定

まず停止条件をCase 1とした場合の、電圧および酸素濃度をFig. 2に示す。初期の電圧は約1.0 Vであったが、0.5 h経過した後から急激に低下し、2 h経過した後には0 Vとなった。アノー

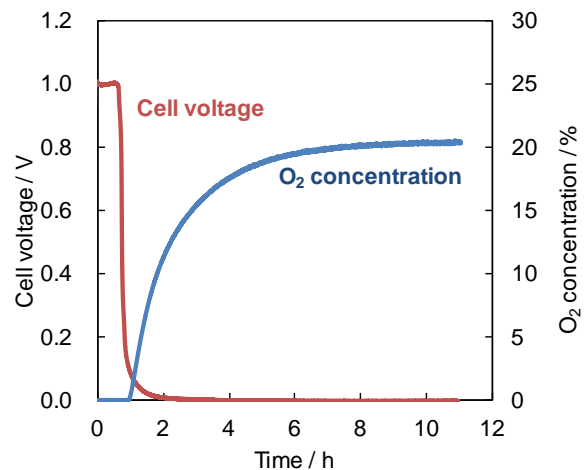


Fig. 2 Cell voltage and anode O₂ concentration (Case 1)

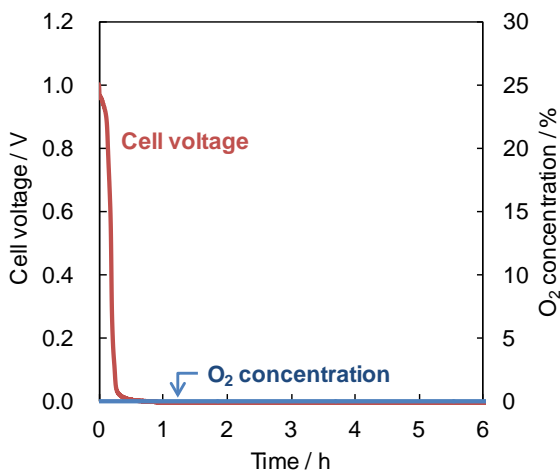


Fig. 3 Cell voltage and anode O₂ concentration (Case 2)

ドにおける酸素濃度は電圧が急激に低下した後、上昇し始めた。約10 h経過後に、アノードにおける酸素濃度は空気組成とほぼ同じ21%程度となった。はじめは両極のガス雰囲気の違いから開回路電圧（≒1 V）を維持したが、水素がカソード側へ拡散または酸素と反応し消費された後、両極のガス雰囲気が空気となり、電圧が0 Vとなったと考えられる。

次に停止条件をCase 2とした場合の電圧および酸素濃度をFig. 3に示す。Case 2でもCase 1と同様に電圧が0 Vとなった。ただし電圧が低下した後でも、アノード酸素濃度は0%のままであった。Case 2では両極のガスを止めたため、酸素が水素との反応で消費され、両極は水素雰囲気になったと考えられる。

これらの試験で得られた発電時および停止中のガス雰囲気をまとめた結果をFig. 4に示す。

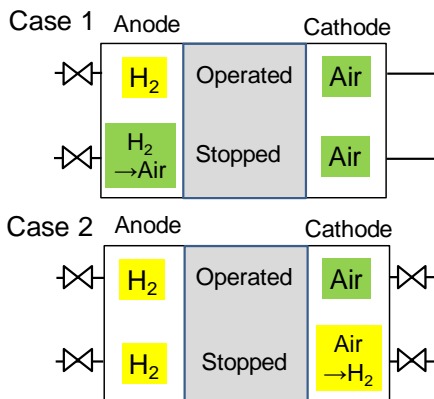


Fig. 4 Anode and cathode atmosphere when operating and stopped

停止中のアノードはCase 1で空気雰囲気となり、Case 2で水素雰囲気となった。このように、燃料電池ガス供給の停止方法の違いにより酸素濃度が変化することを確認した。

3.2 停止 / 再起動によるCO被毒回復

COを添加した水素を燃料として、単セルで停止および再起動を伴った発電試験を実施したときのCO被毒回復挙動を調査した。一例として、COを添加した水素を用い、Case 1の条件で停止 / 再起動させたときの電圧および電流密度の経時変化をFig. 5に示す。電圧は、COを添加した水素に切り替えた0 h以降に低下した。16 h経過してから一旦発電を止めてCase 1の状態にしたのち、24 h経過してから発電を再開したときの電圧が回復した。

比較のためH₂ + COの部分を高純度水素でも実験した。初期 (0 h)、停止前 (15.9 h) 発電再開後 (24.1 h) の電圧を比較した結果をFig. 6に示す。

Fig. 6(a)において、高純度水素では停止前の電圧が初期に比べてやや低下した。電流密度を250 mA cm⁻²としたため、カソード電位が比較的高く、カソードPtの酸化がゆっくり進行したことで、カソード過電圧が上昇したためと考えられる。Case 1の条件では停止中もカソードが空気雰囲気でありカソード電位が高い状態を維持したことから、発電再開後の電圧はさらに低下した。

COを添加した水素の場合、初期の電圧は高純度水素とほぼ同等であった。COを添加したとき、停止前の電圧は約0.7 Vまで低下した。しかし、発電を再開した後の電圧は高純度水素と同程度まで回

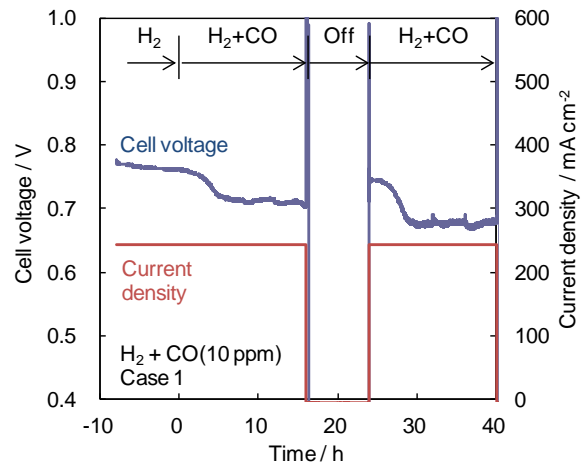


Fig. 5 Cell voltage change during the start / stop test

復した。Case 1では、アノードに酸素が透過することによりアノードの電位が上昇する。この電位上昇により、Pt触媒上に吸着していたCOは以下の反応で酸化され、アノードが被毒回復したと考えられる。



ただし、Case 1では起動時にカソードが高電位となり、カーボン担体が酸化されることが知られている⁷⁾。そのため、カソード電位上昇の抑制や、担体の高耐久化などの対策が必要となる。

Fig. 6(b)において、高純度水素では発電を再開したときの電圧が停止前に比べて上昇した。Case 2の条件で停止したとき、Fig. 4に示したようにカソードが水素雰囲気になることでカソードPt上の酸化物が還元され、カソード過電圧が低下したことが影響したと考えられる。

COを添加した水素の場合、発電を再開したときの電圧は停止前に比べて上昇した。ただし、電圧は高純度水素のものに比べると低くなった。このことから、Case 2で停止した場合のCO被毒回復は部分的であったと考えられる。アノードが水素雰囲気のままであっても、負荷変動のみでCO被毒が回復した可能性がある。しかし、COが触媒上に残っ

ている場合は、再起動後に継続して運転したときにすぐに電圧への影響が現れることも懸念される。

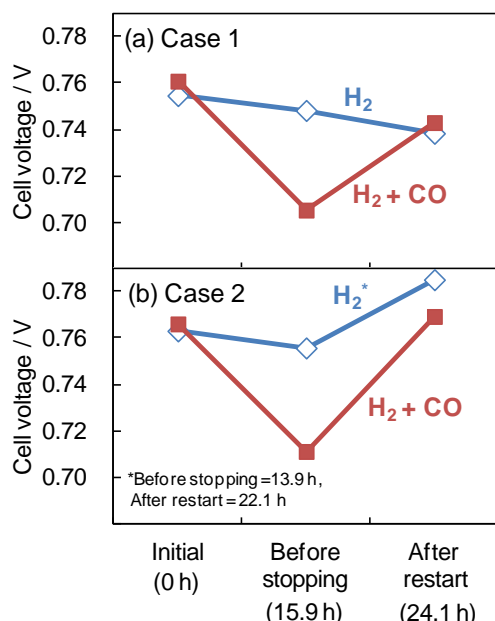


Fig. 6 Comparison of cell voltage in start / stop cycle with and without CO

今後、Case 2での部分的な被毒回復のメカニズムも含め、詳細な調査が必要である。

4. まとめ

燃料電池へのガス供給を停止させた際のアノードへの酸素透過現象とそれによるCO被毒回復効果について調査した。アノード酸素濃度の測定結果から、停止条件によってはアノードに酸素が短時間で透過することを確認した。発電試験の結果、アノードが空気雰囲気となるCase 1において、COによる被毒は完全に回復した。一方で、アノードが水素および窒素の混合雰囲気となるCase 2において、COによる被毒回復は部分的であった。今後、起動停止を繰り返した場合のCO被毒回復や、COが許容濃度(0.2 ppm)付近である場合の影響を調査し、次期規格改訂に向けたCOの許容濃度見直しの議論に活用する。

謝辞

本研究は新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託により実施した。関係各位に感謝する。

参考文献

- 1) ISO 14687-2 Hydrogen fuel -- Product specification -- Part 2: Proton exchange membrane (PEM) fuel cell applications for road vehicles (2012).
- 2) M. Murthy et al : The Effect of Temperature and Pressure on the Performance of a PEMFC Exposed to Transient CO Concentrations, J. Electrochem. Soc. Vol. 150, pp. A29-A34 (2003).
- 3) 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, pp.49-52 (2005)
- 4) (財) エンジニアリング振興協会ほか: 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 (2011).
- 5) 松田佳之ほか: 自動車用燃料電池の負荷変動時における一酸化炭素の影響, JARI Research Journal, JRJ20121005 (2012).
- 6) Y. Matsuda et al. : Accumulation Behavior of Impurities in Fuel Cell Hydrogen Circulation System, Review of Automotive Engineering, 30, pp. 167-172 (2009).
- 7) Carl A. Reiser et al. : A Reverse-Current Decay Mechanism for Fuel Cells, Electrochem. Solid-State Lett., 8(6), pp. A273-A276 (2005)