

水素ガス中の二酸化炭素が燃料電池発電に及ぼす影響

食品環境科 環境スタッフ 酒井 奨
静岡大学工学部物質工学科 山本 新 須藤雅夫

Effect of Carbon Dioxide in Hydrogen Gas on Performance of Fuel Cell

Susumu Sakai, Arata Yamamoto and Masao Sudoh

In order to make sure the effect of carbon dioxide in hydrogen gas on the performance of fuel cell, single cell experiments were performed. Carbon dioxide of approximately 30% in hydrogen gas was prepared and fed to the fuel cell on the assumption that hydrogen gas formed from the biogas was utilized. The carbon dioxide led inferior performance of the fuel cell strongly and unexpectedly. It lets the output power dropped down to approximately 60% of the maximum, but it was not dilution effect. It was, however, found that the inferior effect of carbon dioxide on the performance were exploded remarkably by the utilization of PtRu catalyst on the anode electrode and/or Nafion[®]-covered technique. The results are of interest for studies on the combined system with the biomass utilization and the fuel cell power generation.

1. はじめに

(財)新エネルギー財団による定置型(家庭用)燃料電池の大規模実証試験が2008年度末に終了した。全国に約3,000台の燃料電池が稼働し、耐久性や安全性、経済性や環境性などが試験された。2009年5月からは一般販売が開始されるが、燃料電池に供給される燃料も都市ガスや灯油、LPGなど様々であり、地域分散型電源を目指している。燃料電池発電システムは、二酸化炭素排出量が従来の発電、給湯方法に比べて約1/3に削減できることから、大きな期待が寄せられているが、今後はさらに、太陽光や水力、風力やバイオマスなどと組み合わせた複合技術の開発も望まれている。

酒井らは、学校給食センターから出る生ごみから水素を作り、燃料電池で発電する実証試験を実施している¹⁾。生ごみをメタン発酵させて作ったバイオガス(メタンガス)を、都市ガス改質の時と同じ様に水蒸気改質で水素に転換する。通常、バイオガスには硫化水素やアンモニアなど、燃料電池発電に悪影響¹⁻⁷⁾を及ぼす不純物が含まれているため、改質前に脱硫や脱臭などの対策を採っている。バイオガスから精製される水素の濃度は約65%程度であり⁸⁾、

残りは二酸化炭素である。不活性ガスとして知られる二酸化炭素だが、その濃度が高くなると、燃料電池に悪影響を及ぼす可能性がある⁹⁻¹³⁾。だが、実用機に即した実験条件で検証し、報告された研究例は少なく、さらに対策(対処)法まで論じている報告は殆どない。そこで本研究では、酒井らの実証試験¹⁾に沿った実験条件で、単セルを用いた燃料電池発電試験を実施し、二酸化炭素が発電にどのような影響を及ぼすかを再検証した。さらに効果的な対策(対処)法を検討した。

2. 実験方法

実験は、二酸化炭素を混合させた水素ガスを単セル燃料電池に供給し、その発電能力から二酸化炭素の影響を調べた。さらに燃料電池内部の触媒の選択やMEA(膜・電極接合体)の改良によって、二酸化炭素への耐性力の変化を実験的に検証した。

MEAの作製方法¹²⁻¹⁴⁾は次のとおりである。アノードおよびカソードには、商品化されたBASF Fuel Cell Inc.社(IHE-TEK社)製のELAT[®]ガス拡散電極を使用し、触媒担持量はアノード電極にPtまたはPtRuが1.0mg/cm²塗布されたものを、カソード電

【報告】

極にはPtが0.5mg/cm²塗布されたものものをそれぞれ使用した。触媒が担持された2枚の電極と電解質膜 (Nafion[®] 117) は、10MPa、125°Cで2分間圧着させて、MEAを作製した。MEAはカーボン製のバイポーラプレートとステンレス製の集電体エンドプレートに挟み込み、単セル燃料電池を組み立てた。

図1に実験装置図を示す。カソード側には、酸素ポンプより酸素を加湿させながら約150mL/minで燃料電池に供給した。一方のアノード側には、水素ポンプと二酸化炭素ポンプから、二酸化炭素の濃度を調整した水素ガスを作り、加湿させて燃料電池に供給した。なお、燃料電池に対する水素供給量が常に一定 (150mL/min) になるように、二酸化炭素濃度の変化に応じて、アノード側のガス流量を調整した。発電中は燃料電池を約60°Cで加温し、電流-電圧 (I-V) 特性と出力特性を測定し、発電能力を評価した。

3. 結果および考察

まずアノードおよびカソードにPt触媒のみを塗布した電極を使ってMEAを作製し、発電を行なった。図2(a)、2(b)に電流-電圧 (I-V) 特性および出力特性を示す。アノード側には二酸化炭素濃度を30%に調整した水素ガス (水素70%) と、純水素ガスを供給した。二酸化炭素を混合すると水素濃度は相対的に低くなるため、同濃度の窒素を混合した水素ガス (窒素30%、水素70%) も供給し、比較検討した。図より、純水素と窒素混合ガスとの発電性能の差は殆どないが、二酸化炭素が30%混入すると発電性能が著しく低下していることが分かる。限界電流密度 (図2(a)のプロットとX軸との交点) は約1.0A/cm²から約0.6 A/cm²へ、最大出力密度 (図2(b)) は約209mW/cm²から約123mW/cm²へと低下し、それぞれ約41%の劣化が見られた。バイオガスから水素を製造すると、二酸化炭素が約35%混入することを考えると、同じような発電性能の劣化が懸念される。よってこの劣化のメカニズムの解明と対策(対処)法が急務と言える。

二酸化炭素の混入による劣化のメカニズムは、本研究では現在検証中だが¹⁵⁾、Bruijnらは⁹⁾、Pt触媒

上で二酸化炭素の逆シフト反応が起き、一酸化炭素 (CO) が発生してPt表面に吸着、被毒するためと報告している。こうしたCO被毒にはPtとRuなどとの合金触媒が有効とされ、広く利用されている¹⁶⁾。酒井らの実証試験¹⁾で使用している燃料電池にもPt

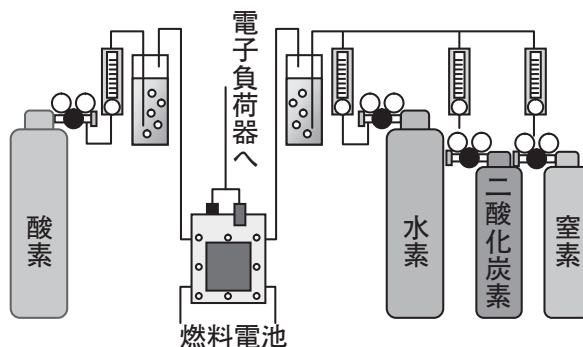
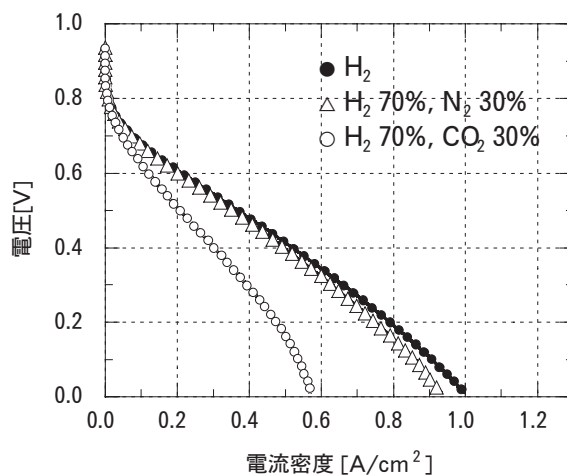
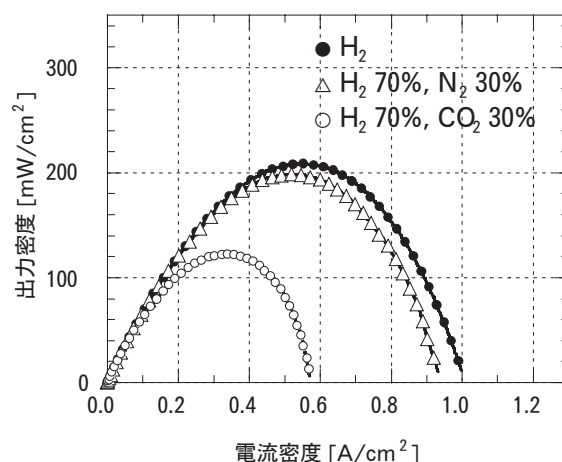


図1 実験装置の概要



(a) I-V特性

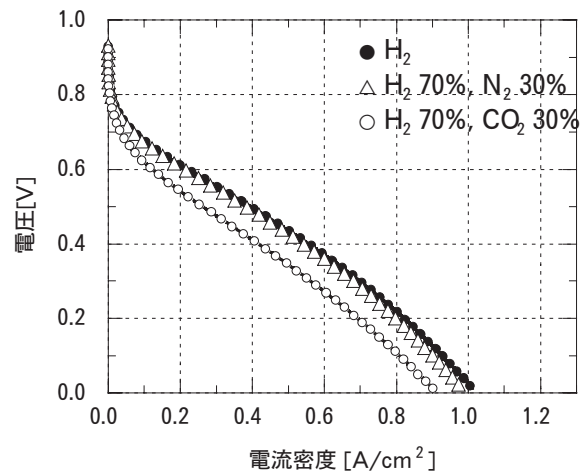


(b) 出力特性

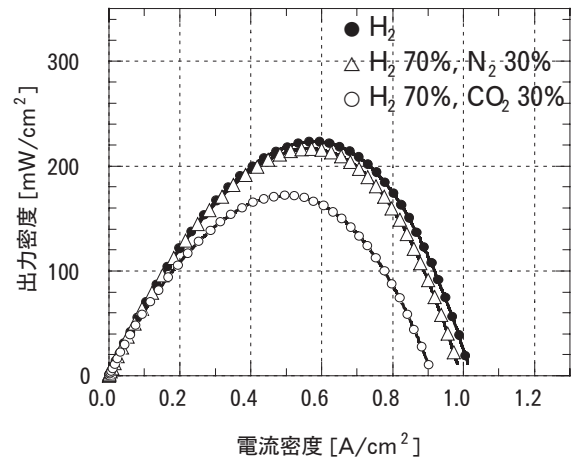
図2 発電に及ぼす二酸化炭素の影響
(a) I-V特性、(b) 出力特性

Ru触媒を利用していることから、本研究でもPtRu触媒について、その効果を検証することにした。アノード側にPtRu触媒1.0mg/cm²を塗布したものを用意し、図2と同じ条件で実験を行なった。図3(a)、3(b)に電流-電圧 (I-V) 特性および出力特性を示す。図2と同様に、純水素と窒素混合ガスとの発電性能の差は殆どないが、二酸化炭素が30%混入すると発電性能がやや低下した。しかし劣化幅は小さく、限界電流密度は約1.0A/cm²から約0.9A/cm²へ、最大出力密度は約223mW/cm²から約172mW/cm²へと、それぞれ約23%の低下に留まった。このことから確かにRu効果は認められ、二酸化炭素が混入する場合には、非常に有効な対策法のひとつであることが分かった。

定置型燃料電池は一般に約10年の耐久性が求められる。図2および図3から、Ru触媒により約20%の劣化を防ぐことが分かったとしても、その耐久性には未だ不安がある。Bruijnら⁹⁾やYamamotoら^{14,15)}は、PtやPtRuの触媒表面に電解質溶液などで薄膜層を形成することで、二酸化炭素が触媒表面に接触して逆シフト反応が起こるのを防ぎ、COの発生を抑制する方法を提案している。そこで本研究では、アノード側の触媒層表面にNafionR溶液を約1.0mg/cm²ほどスプレーし、その効果を確認することにした。図4(a)、4(b)はその時の電流-電圧 (I-V) 特性および出力特性である。図2や図3と比較すると、出力の低下が殆どないことが分かる。限界

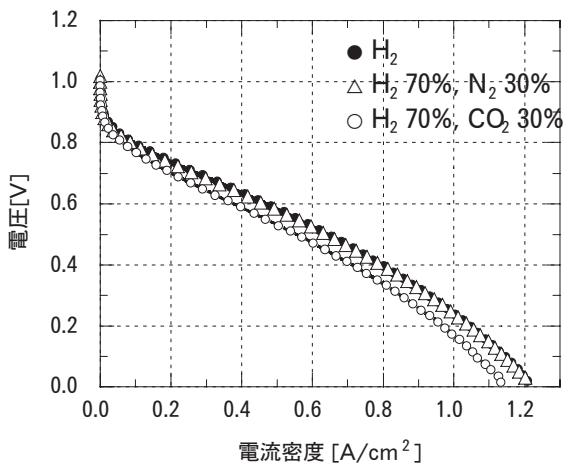


(a) I - V特性

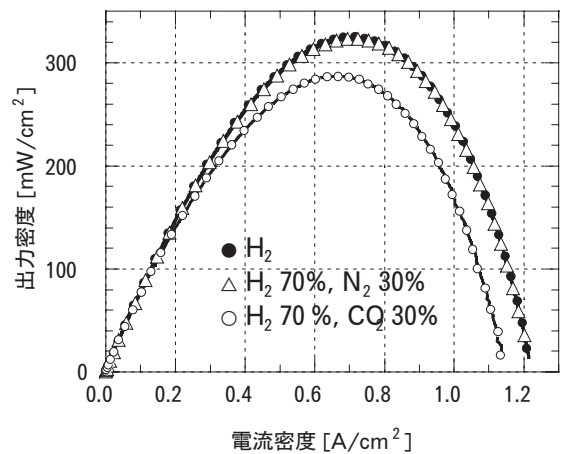


(b) 出力特性

図3 発電に及ぼす二酸化炭素の影響 (PtRu触媒 (アノード) の効果)
(a) I-V特性、(b) 出力特性



(a) I - V特性



(b) 出力特性

図4 発電に及ぼす二酸化炭素の影響 (Nafion[®] 溶液スプレーの効果)

電流密度や最大出力密度の絶対値も上昇しており、燃料電池としての能力も向上した。Furukawaら¹⁷⁾は、ダイレクトメタノール型燃料電池でNafion[®]溶液によるスプレー法を提唱し、同様の効果を検証している。図4のとおり、水素ガスに混入する二酸化炭素への対策にも絶大な効果を発揮することが分かった。

4. まとめ

将来のバイオマスと燃料電池との複合技術開発を見据え、バイオガス由来の水素ガスに含まれる二酸化炭素が燃料電池に及ぼす影響について調べた。

不活性ガスとして知られる二酸化炭素だが、水素に約30%混入すると、燃料電池の出力が約40%も低下することが分かった。劣化を防ぐには、アノード電極にPtRu触媒を利用するとともに、触媒表面にNafionR溶液をスプレーコーティングすることが非常に効果的であることが分かった。

バイオガスから水素を製造すると、約35%の二酸化炭素が混入する。よってバイオガスと燃料電池を組み合わせた将来の技術を考えるときは、本研究で得られた知見と対策は必須になると考える。二酸化炭素混入による燃料電池発電の劣化のメカニズムや、耐久性試験については、さらに検討¹⁵⁾が必要である。

引用文献

- 1) 酒井奨他：メタン発酵からのエネルギー回収，空気調和・衛生工学会誌，Vol.81，No.3，pp.35-41 (2007)。
- 2) F.A.Uribe et al.：Effect of Ammonia as Potential Fuel Impurity on Proton Exchange Membrane Fuel Cell Performance, J. Electrochem. Soc., 149(3), pp.A293-A296 (2002)。
- 3) 秋葉謙次他：生ごみ発電におけるバイオガス発生とセル電圧特性，平成15年度電気学会新エネルギー環境研究会，FTE-04-5 (2004)。
- 4) 小林洋臣他：不純物混入ガスのセル特性への影響，平成16年度電気学会新エネルギー環境研究会，FTE-15-11 (2005)。
- 5) R.Halseid et al.：Effect of Ammonia on the performance of polymer electrolyte membrane fuel cells, J. Power Sources, 154, pp.343-350 (2006)。
- 6) X.Cheng et al.：A review of PEM hydrogen fuel cell contamination: Impacts, mechanisms, and mitigation, J. Power Sources, 165, pp.739-756 (2007)。
- 7) W.Shi et al.：Hydrogen sulfide poisoning and recovery of PEMFC Pt-anode, J. Power sources, 165, pp.814-818 (2007)。
- 8) 酒井奨他：バイオガスを利用した固体高分子型燃料電池システムの開発 (第3報)，静岡県静岡工業技術センター研究報告，51，pp.68-73 (2006)。
- 9) F.A.de Bruijn et al.：The influence of carbon dioxide on PEM fuel cell anodes, J. Power Sources, 110, pp.117-124 (2002)。
- 10) D.C.Papageorgopoulos and F.A.de Bruijn：Examining a Potential Fuel Cell Poison -A Voltammetry Study of the Influence of Carbon Dioxide on the Hydrogen Oxidation Capability of Carbon-Supported Pt and PtRu Anodes-, J. Electrochem. Soc., 149(2), pp.A140-145 (2002)。
- 11) G.J.M.Janssen：Modeling study of CO² poisoning on PEMFC anodes, J. Power Sources, 136, pp.45-54 (2004)。
- 12) S. Hoshino et al.：Effect of co-existent gas in hydrogen gas through methanation of food waste on PEMFC performance, The 6th International Conference on Global Research and Education Inter-Academia 2007 (Japan), YBP-15 (2007)。
- 13) 新井健志他：アノードガス中二酸化炭素のPEMFC発電性能に及ぼす影響，化学工学会第40回秋季大会，F220 (2008)。
- 14) A. Yamamoto et al.：The Effect of Carbon Dioxide in Reformed Anode Gas on PEMFC Performance, 3rd Asian

- Conference on Electrochemical Power Sources (Seoul), Pf-55 (72301) (2008).
- 15) A. Yamamoto et al. : Improvement of Carbon Dioxide Tolerance of PEMFC using Reformed Hydrogen from Biogas, R'09 Twin World Congress, in preparation (2009).
- 16) 内田裕之、渡辺政廣：電子とイオンの機能化学シリーズ Vol.4 固体高分子形燃料電池のすべて, エヌ・ティー・エス, pp.398-414 (2003).
- 17) K.Furukawa et al. : Generation Performance of Gas-Feed Direct Methanol Fuel Cell, Int. J. Green Energy, 1 (1), pp.123-135 (2004).