

燃料電池自動車用水素品質規格

辰巳雅仁・今村大地・橋正好行・赤井泉明・渡辺正五

財団法人 日本自動車研究所 FC・EVセンター
茨城県つくば市荻間 2530

Quality standard for hydrogen fuel of fuel cell vehicles

Masahito Tatsumi Daichi Imamura Yoshiyuki Hashimasa Motoaki Akai Shogo Watanabe
FC・EV Center, Japan Automobile Research Institute
2530 karima, Tsukuba, Ibaraki

The establishment of a quality standard for hydrogen fuel is considered a prerequisite for the widespread use of fuel cell vehicles (FCVs). In this regard, it is necessary to set an allowable content of each impurity in hydrogen fuel, since impurities are believed to affect the electric generation and durability performances of fuel cells. In this study, the concentrations of impurities in hydrogen fuel were measured and their influences on the electric generation of single cell were investigated. In a 10-hour electric generation test at a high constant current density of 1,000mA/cm², the concentration at which the generated electric voltage declined was determined for each impurity. The upper content limits or maximum allowable values of impurities were determined in view of their accumulation in hydrogen circulation systems.

Keywords: fuel cell, hydrogen, impurity, and quality standard

1. 緒言

燃料電池自動車(FCV)用の燃料として用いられる水素に不純物が含まれると、燃料電池の発電性能に影響を及ぼすことが知られている。だが、日本工業規格(JIS)にはFCV用水素燃料の品質規格がなく、ISOではFCV用水素燃料が内燃機関自動車用水素燃料の品質規格と共通であるため、この品質規格が適切かどうかを検証する必要がある。

本研究では、水素燃料中に混入が予測される不純物や濃度について調査し、水素中の不純物が単セルの発電性能に及ぼす影響を定量的に評価した。得られた結果から、FCV用水素燃料として許容し得る不純物の種類とその濃度を明らかにし、規格の見直しの必要性について検討した[1]。

2. 評価対象不純物の選定

評価対象不純物を選定するために、外販水素の分析、既存の水素品質規格および文献調査を実施した。評価対

象不純物を表1に示す。炭化水素は、ガソリン改質後の水素中に含まれる可能性が高いCH₄、C₂H₆、C₂H₄を評価対象不純物とした。これに加えて、芳香族炭化水素の代表としてC₆H₆を対象とした。硫黄化合物は、SO₂とH₂Sとした。含酸素有機化合物の代表として、CH₃OH、HCHO、HCOOHおよびCH₃COCH₃を評価対象とした。また発電性能への影響が報告されているNH₃[2,3]も評価対象とした。

表1. 評価対象不純物一覧

Impurities	Maximum content	Impurities	Maximum content
CH ₄	5%	SO ₂	2ppm
C ₂ H ₆	5%	H ₂ S	2ppm
C ₂ H ₄	5%	CH ₃ OH	2500ppm
C ₆ H ₆	1000ppm	HCHO	20ppm
CO ₂	5%	HCOOH	500ppm
CO	10ppm	CH ₃ COCH ₃	500ppm
		NH ₃	1ppm

3. 実験

水素中の不純物の燃料電池発電性能への影響を評価す

るために、単セルを用いた発電試験を行った。単セルには JARI 標準セルを用いた。膜/電極接合体 (MEA) には市販のジャパンゴアテックス (株) 製 (PRIMEA®5510/5510(燃料極触媒/空気極触媒: Pt/Pt) および PRIMEA®5561/5510 (燃料極触媒/空気極触媒: Pt-Ru/Pt) を使用した。触媒担持量は Pt, Pt-Ru でそれぞれ 0.3, 0.45mg/cm²、電極有効面積はいずれも 50×50mm²である。

各不純物の発電性能への影響を評価するために、定電流密度での連続発電試験を行った。試験条件を表 2 に示す。短時間で不純物の影響を評価するため、一般的な発電条件に比べて高い電流密度 (1000mA/cm²) で過剰流量 (利用率 17%) の燃料ガスを供給する加速試験的な発電条件とした。発電時間は 1 日で評価可能な 10 時間とした。まず純水素 (純度 >99.99999%) を燃料ガスとして発電させ、これを初期電圧とした。次に初期電圧が一定になった後、燃料を不純物添加ガスに切り替えて発電を行った。その後、燃料ガスを再び純水素に切り替えて発電性能の回復についても評価を行った。

表 2. 発電試験条件

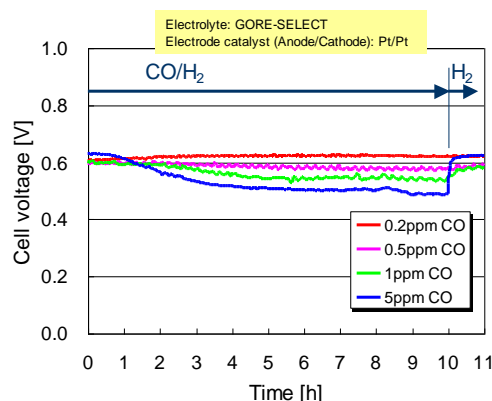
Current density	1000mA/cm ²
Flow rate of fuel gas	1000mL/min (Uf=17%)
Flow rate of oxidant gas	1037mL/min (Ua=40%)
Pressure of fuel / oxidant gas	0.1MPaG / 0.1MPaG (inlet pressure control)
Dew point of fuel / oxidant gas	77°C / 50°C
Cell temperature	80°C

4. 結果および考察

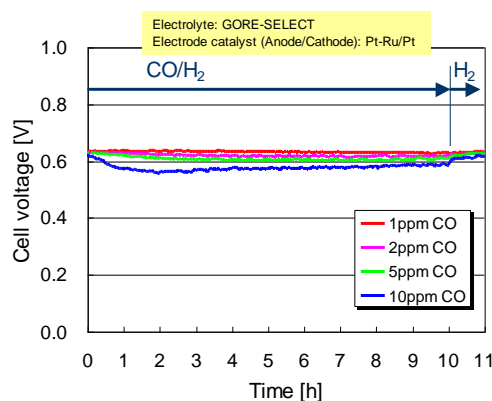
純水素を燃料ガスとした際の電圧測定値の再現性から、初期電圧に対して 2%以上の電圧低下率を示した場合を不純物による影響を受けたと判断した。ここでは、水素に各不純物を加えたときの電圧低下率が、2%未満となる濃度についての検討を行った。

CO を水素に添加し、1000mA/cm²の定電流密度で 10 時間発電試験を実施した際のセル電圧測定結果を図 1 に示す。アノード側 Pt 触媒では、CO 濃度を 0.2ppm まで下げると電圧低下率が 2%未満となった。Pt-Ru 触媒では、Ru による CO 被毒低減効果が見られたが、それでも電圧低下率が 2%未満となる CO 濃度は、1ppm であった。また、10 時間の発電試験後に燃料ガスを純水素へ

切り替えた場合には、ほぼ初期電圧までセル電圧が回復した。これは CO による被毒が可逆的であることを示している。



(a) Anode catalyst: Pt

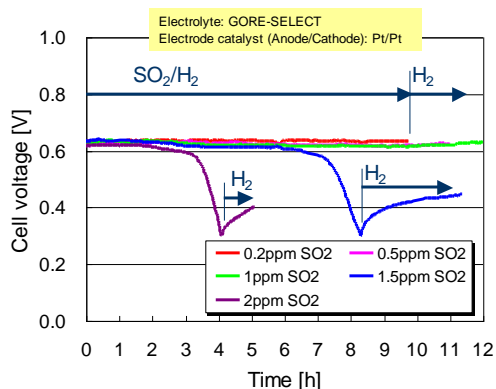


(b) Anode catalyst: Pt-Ru

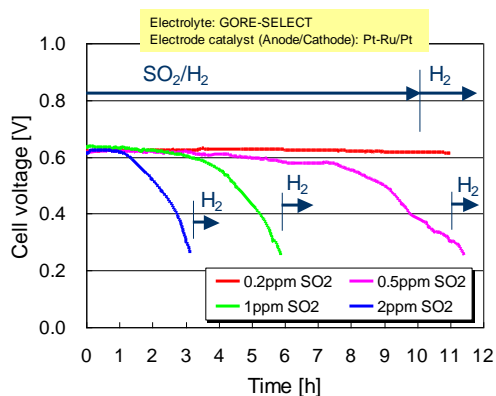
図 1. CO を水素に添加した場合の 10 時間連続発電試験結果

SO₂ を水素に添加し、10 時間発電試験を実施した際のセル電圧測定結果を図 2 に示す。電圧低下率が 2%未満となる SO₂濃度は、Pt 触媒、Pt-Ru 触媒ともに 0.2ppm であった。図 2 に示すように、SO₂による被毒は CO の場合と異なり、時間経過とともに大幅なセル電圧低下が認められた。また、10 時間後に供給燃料を純水素へ切り替えた場合には、Pt 触媒ではやや電圧が上昇するものの、初期電圧まで回復しなかった。Pt-Ru 触媒では、電圧の回復が全く認められなかった。以上の結果より、Pt 触媒および Pt-Ru 触媒ともに SO₂に対する被毒が不可逆的であることが示された。Pt-Ru 触媒が Pt 触媒よりも硫黄による被毒を強く受けることは、Mohtadi らによっても報告されている[4]。本研究で使用した MEA の触媒の詳

細については明らかにされていないが、Pt-Ru 触媒では Pt 単独の触媒に対して Pt の担持量が少ない可能性がある。このことが、純水素での被毒回復挙動の違いの要因である可能性があるが[4]、被毒回復機構解明のためにはより詳細な解析が必要である。



(a) Anode catalyst: Pt



(b) Anode catalyst: Pt-Ru

図2. SO₂を水素に添加した場合の10時間連続発電試験結果

以上の結果を含め、各不純物による電圧低下率を、表3に示す。表3の灰色部分は、セルの発電性能に影響を及ぼしたことを示している。供試した不純物(全13種類)の内、セル電圧低下が確認されたのは9種類であった。特にCO、H₂S、SO₂およびNH₃では、1ppm以下という低い濃度でセル電圧が低下することが明らかになった。SO₂、H₂S、およびNH₃では、純水素によるセル電圧回復が見られなかったことから、この3種類の不純物による触媒被毒は不可逆的であると考えられる。またPt-Ru触媒の効果が確認されたのは、COおよびCH₃COCH₃のみであった。CH₃COCH₃はCOと類似の

機構でPt上に化学吸着しており、Ru添加によるPtのd電子欠損の増加により飽和被覆率が低下し[5]、電圧低下量が減少したと予想される。一方、硫黄化合物[4]やアンモニア[2,3]によるPt触媒の被毒機構はCOの場合と異なるため、Pt-Ru触媒の効果はなく、逆にPt担持量の減少により電圧低下率が増加したと考えられる。

5. 不純物の許容濃度の考え方

表3にて、セル電圧低下率が2%未満になる濃度を各不純物の暫定許容濃度とした。暫定許容濃度から許容濃度を求める際に、被毒回復技術の有無、および不純物の濃縮を考慮する必要がある。これは燃料電池を水素循環系にて運転する際、燃料の水素は消費されるが、燃料中の不純物は利用されないため、不純物が蓄積して濃縮する可能性があるためである。また燃料電池自動車を製造

表3. 10時間連続発電試験結果

Impurities	Concentration	Cell voltage drop rate		Recovery of Cell Voltage (After 10 hours)
		Pt/Pt	Pt-Ru/Pt	
CH ₄	1%	0%	0%	No influence
	5%	0%	0%	
C ₂ H ₆	100 ppm	0%	0%	No influence
	5%	0%	0%	
C ₂ H ₄	100 ppm	0%	0%	No influence
	5%	0%	1.9% (12mV)	
C ₆ H ₆	100 ppm	0%	0%	Reversible
	500 ppm	0.6% (4mV)	0%	
	750 ppm	1.1% (7mV)	1.5% (9mV)	
	1000 ppm	3.5% (22mV)	4.8% (30mV)	
CO ₂	1%	0%	0%	No influence
	5%	0%	0%	
CO	0.2 ppm	0%	-	Reversible
	0.5 ppm	3.5% (21mV)	-	
	1 ppm	9.6% (21mV)	1.1% (7mV)	
	2 ppm	-	2.0% (12mV)	
	3 ppm	-	2.0% (12mV)	
	5 ppm	22% (141mV)	3.1% (20mV)	
SO ₂	10 ppm	-	5.0% (31mV)	Irreversible
	0.1 ppm	-	0.8% (5mV)	
	0.2 ppm	0.6% (4mV)	1.9% (12mV)	
	0.5 ppm	2.4% (15mV)	36% (222mV)	
	1 ppm	3.1% (20mV)	> 50%	
	1.5 ppm	> 50%	-	
H ₂ S	2 ppm	> 50%	> 50%	Irreversible
	0.1 ppm	-	0.6% (4mV)	
	0.2 ppm	0.5% (3mV)	3.3% (21mV)	
	0.5 ppm	2.6% (16mV)	> 50%	
	1 ppm	3.4% (21mV)	> 50%	
	2 ppm	> 50%	> 50%	
CH ₃ OH	500 ppm	0%	-	Reversible
	1500 ppm	-	0.8% (5mV)	
	2000 ppm	-	1.0% (6mV)	
	2500 ppm	0%	2.7% (17mV)	
HCHO	3 ppm	-	1.4% (9mV)	Reversible
	5 ppm	-	1.9% (11mV)	
	10 ppm	1.1% (7mV)	2.6% (17mV)	
	20 ppm	3.5% (21mV)	-	
HCOOH	10 ppm	-	0.8% (5mV)	Reversible
	20 ppm	-	1.5% (9mV)	
	50 ppm	-	2.5% (15mV)	
	100 ppm	1.0% (6mV)	-	
	500 ppm	3.1% (20mV)	-	
CH ₃ COCH ₃	100 ppm	0%	0%	Reversible
	250 ppm	1.8% (11mV)	-	
	400 ppm	1.3% (8mV)	-	
	500 ppm	2.4% (15mV)	0%	
NH ₃	0.3 ppm	0.5% (3mV)	1.3% (8mV)	Irreversible
	0.5 ppm	3.1% (18mV)	2.2% (14mV)	
	1 ppm	4.0% (24mV)	5.2% (32mV)	

する自動車会社からは、燃費改善を1%のオーダーで取り組んでいるという背景から、燃料である水素の利用効率を99.8%としたいとの要望がある。この要望を前提に、0.2%の水素が利用されないと仮定すると、以下の計算により500倍に濃縮されることが予測される。

$$100\% / 0.2\% = 500$$

したがって、水素を99.8%利用した際に不純物の許容濃度が満足されるためには、燃料電池自動車に供給する水素の不純物濃度を、暫定許容濃度の1/500倍に設定する必要がある。

不純物の濃縮を考慮し、不純物の許容濃度を設定した。まず、不純物による触媒被毒の影響を回復できる技術がある場合は、暫定許容濃度を不純物濃度の上限値とし、回復技術がない場合には暫定許容濃度の1/500倍を適用することとした。1/500倍を適用すると、不純物の汎用分析法では検出できない場合があるため、1/500倍が検出下限を下回る場合は、検出不可(Not Detected)とすることとした。以上の事項を踏まえて、燃料電池自動車用水素品質規格案を作成した。表4に規格案を示す。

表4. 燃料電池自動車用 水素品質規格案

Dimensions in micromoles per mole unless otherwise stated			
Subclause	Characteristics (Assay)	Proposal specifications	ISO 14687 (Type 1, Grade A)
6.2	Hydrogen purity (minimum mole fraction, %)	99.99	98.0
6.3	Para-hydrogen (minimum mole fraction, %) Impurities (Max. content)	NS	NS
6.4	Total gases Water (cm ³ /m ³)	NC	NC ^c
6.5	Total hydrocarbon	NS	100
6.6	Oxygen	NS	a
6.7	Argon	NS	a
6.7	Nitrogen	NS	a
6.7	Helium		
6.8	CO ₂	NS	
6.9	CO	0.2	1
6.10	Mercury		
6.11	Sulfur	ND ¹	2.0
6.12	Permanent particulates	f	f
6.13	HCHO	ND ²	
6.14	HCOOH	ND ³	

NOTE 1 NS: Not specified
 NOTE 2 NC: Not to be condensed
 NOTE 3 ND: Not detected
 a Combined water, oxygen, nitrogen and argon: max. 1900×10^{-6} mol/mol
 f The hydrogen shall not contain dust, sand, dirt, gums, oils, or other substances in an amount sufficient to damage the fueling station equipment or the vehicle (engine, fuel cell) being fuelled.
¹⁾ Recommended value is 0.0002×10^{-6} mol/mol, however it is beyond the lower limit of detection.
 0.02×10^{-6} mol/mol by means of a flame photometer-type detector for gas chromatograph.
²⁾ Recommended value is 0.01×10^{-6} mol/mol, however it is beyond the lower limit of detection, 0.05×10^{-6} mol/mol by means of a detector tube.
³⁾ Recommended value is 0.04×10^{-6} mol/mol, however it is beyond the lower limit of detection, 0.5×10^{-6} mol/mol by means of a detector tube.

COについては、Pt-Ru触媒やエアブリードなど被毒に対する回復技術があるため、暫定許容濃度の0.2ppmを許容濃度とした。硫黄化合物については、暫定許容濃度の0.1ppmに1/500倍を適用すると、flame-photometer-type detector for gas chromatographの検出限界(0.02ppm)を下回る0.0002ppmとなることから、ND(Not Detected)とした。現行の規格において規定されていないHCHOおよびHCOOHについては、暫定許容濃度の5ppmおよび20ppmにそれぞれ1/500倍を適用すると、detector tube

の検出限界を下回る0.01ppmおよび0.04ppmとなることから、NDとした。この規格案は、2003年10月に日本案として採択され、2004年からISO/TC197/WG12にて議論中である。

6. まとめ

FCV用の燃料として用いられる水素の品質規格化のため、水素に含まれる不純物が燃料電池(単セル)の発電性能に及ぼす影響を調査した。1000mA/cm²での10時間連続発電試験では、セルの電圧低下率が2%未満となる各不純物の濃度(暫定許容濃度)を得た。また被毒回復技術の有無と水素循環系における不純物の濃縮を考慮し、不純物の許容濃度を決定した。

この不純物の許容濃度と、現行の水素品質規格(ISOタイプI等級A)を比較した結果、COおよびSulfur compoundsについては、規格の見直しが必要であることが明らかになった。また、HCHOおよびHCOOHについては、新たな規格が必要であることが明らかになった。これらの結果は、ISOのNew Work Item Proposal(日本提案)に反映されており、ISO関連会議で議論が進められている。

本研究は、新エネルギー・産業技術総合開発機構の委託により実施している「固体高分子形燃料電池システム普及基盤整備事業」の成果の一部である。

参考文献

1. M. Akai, H. Uchida, M. Tatsumi and S. Watanabe, Proceedings of 15th World Hydrogen Energy Conference, 30C-05, Yokohama, Japan, June, 2004
2. F. A. Uribe, S. Gottesfeld and T. Zawodzinski, Jr., J. Electrochem. Soc., **149**(3) A293-A296 (2002)
3. H. J. Soto, W.-k. Lee, J. W. Van Zee and M. Murthy, Electrochem. Solid-State Lett., **6**(7) A133-A135 (2003)
4. R. Mohtadi, W.-k. Lee, S. Cowan, J. W. Van Zee and M. Murthy, Electrochem. Solid-State Lett., **6**(12) A272-A274 (2003)
5. 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”, 田村英雄監修, エヌ・ティー・エス, 2003, p.398-414, “合金電極触媒材料”