

大気中の不純物が固体高分子形燃料電池性能に及ぼす 影響評価への取り組み

Initiative to Evaluate Effects of Atmospheric Impurities on PEM Fuel Cell Performance

吉田 恵子*
Keiko YOSHIDA

岡野 竜*
Ryu OKANO

要 旨

ABSTRACT

燃料電池自動車が実環境で走行した場合に大気中の不純物の濃度が燃料電池性能に与える影響を実車搭載セルを用いた台上試験で評価した。

大気中の不純物として、ガス系の不純物である SO_2 , H_2S , NO_2 , NH_3 の濃度が燃料電池の時間当たりの出力へ及ぼす影響を明らかにすることができた。窒素系および硫黄系の不純物を同様の濃度で比較した場合、硫黄系不純物の方が出力への影響が大きかったことが明らかになった。

一方、非ガス系の不純物である NaCl については、海塩が粒子の形態でも飛散している状況を考慮し、従来評価してきた水溶液による評価結果と比較した。その結果、投入形態の差異によって出力への影響が異なることが明らかとなった。 NaCl 系不純物の台上評価を実施する場合、想定される環境に準じた適切な NaCl 形態を選定することが必要であることがわかった。

The effect of atmospheric impurity concentrations on fuel cell performance when a fuel cell vehicle runs in a real-life environment was evaluated by bench tests using an actual automotive cell.

The effect of the concentrations of the gaseous atmospheric impurities SO_2 , H_2S , NO_2 , and NH_3 on fuel cell power over time was clarified. Comparison of nitrogen-based and sulfur-based impurities at the same concentrations revealed that sulfur-based impurities have a larger effect on power.

Regarding the non-gaseous impurity NaCl , as sea salt also scatters in aerosol form, these evaluation results were compared with the results for the conventionally used aqueous solution. The results showed that the effect on power differs according to the injection format. Therefore, when performing bench evaluation of NaCl -based impurities, it is necessary to select an appropriate NaCl form that conforms to the assumed environment.

1. はじめに

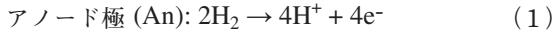
GHG (greenhouse gases) による地球温暖化の抑制、化石資源の枯渇、自動車の排ガスに含まれる環境汚染物質の低減といった諸課題に対応するため、クリーンかつ低燃費な自動車の開発が進められている。燃料電池自動車 (FCV) は走行中 CO_2 を排出せず、ガソリン車同等の航続距離、燃料充填時間、低温始動性を有するため、上記課題解決策のひとつとして注目されている⁽¹⁾。

* 四輪 R&D センター

Fig. 1 に固体高分子形燃料電池 (以下燃料電池) の構成図を示す。燃料電池セル (以下セル) は、膜電極接合体 (membrane electrode assembly: MEA) を、ガス流路が形成されたセパレータで挟んだ構造を有し、そのセルを複数枚積層したものを燃料電池スタック (以下スタック) と称している。

MEA は高分子電解質膜 (polymer electrolyte membrane: PEM) と触媒層 (catalyst layer: CL)、およびガス拡散層 (gas diffusion layer: GDL) から構成されている。

燃料電池の反応は以下の式(1)に示すアノード極の水素酸化反応と、式(2)に示すカソード極の酸素還元反応からなる。



一般的に、燃料電池はカソード極に供給する酸素を大気から取り入れ、セル内で水素と反応させる。今後FCVが普及するに従い、さまざまな環境を走行するケースに並び、大気中の種々の不純物がスタックに流入する可能性が考えられる。それらの成分や、濃度によっては、スタックの発電出力(以下出力)に影響を及ぼすことが考えられる。そのため、FCVの実使用環境での耐久性を評価するためには、大気中に含まれる不純物の影響を明らかにする必要がある。そのような背景から、燃料電池研究分野では、大気中の不純物の種類と濃度が出力へ与える影響に関する研究⁽²⁾がおこなわれている。主な出力低下の原因は、カソード極触媒層に使われる白金触媒表面に不純物が吸着することにより、触媒性能が低下することであると考えられている。

ところで、現状では依然として高価である燃料電池システムのコストを低減するための一つの方法として、貴金属である白金触媒の使用量を低減させる研究⁽³⁾がおこなわれている。しかし、触媒量を単純に低減させた場合には、白金触媒の表面積が低下することにより、同一不純物濃度においても、出力低下に及ぼす影響がより大きくなることが知られている⁽⁴⁾。スタック開発において、上記要請より今後ますます触媒量を低減させる方向性となるため、不純物の濃度影響を明らかにする研究は重要である。

これまで大気中の不純物が出力に与える影響についての報告は、JARIセル⁽⁵⁾等の市販ミニセルでの試験によるものが多く、実際の車載セルを使用したものは、見当たらない。

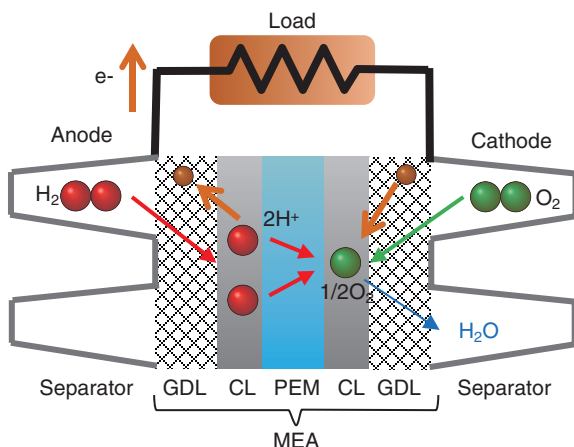


Fig. 1 Schematic image of PEM fuel cell

Table 1 Atmospheric impurities to affect fuel cell

Impurity	Form	Concentration	Upper limit	Hot spot
H ₂ S	Gas	1700 ppb	1000 ppb	Hot spa Volcano
SO ₂	Gas	250 ppb	1000 ppb	
		19 ppb		
NO ₂	Gas	600-6000 ppb	10000 ppb	Heavy traffic Tunnel
NH ₃	Gas	21 ppb	100 ppb	
		38 ppb		
NaCl	Solution Aerosol	100 µg/m ³		Coastal area

一般的にミニセルはサーペンタイン流路を使用しているものが多く、実際の車載セル流路とは異なり、不純物を含有した空気の拡散形態が異なる。そのため出力低下への影響では実車と差異が発生する可能性が考えられる。

スタック出力に影響を与えと考えられる大気中の代表的な不純物⁽⁵⁾についてTable 1に示す。不純物は、硫黄系ガス(H₂S, SO₂)および窒素系ガス(NO₂, NH₃)と、非ガス系のもの(NaCl)がある。

大気中の不純物の濃度は、地理環境、気象条件などさまざまな因子に左右される。そのため各種不純物の影響をすべて実車走行テストにより定量的に理解することは現実的ではない。そこで本研究では異なる濃度の不純物を含んだ模擬大気ガスを実車搭載セルのカソード側に供給して発電する台上試験をおこなった。

一方、非ガス系のNaClを評価する場合、従来はNaCl水溶液をセルの入口から投入するという手法⁽⁶⁾が用いられてきた。しかしながら沿岸地区においては粒子(エアロゾル)形態でも飛散しているため⁽⁶⁾、エアロゾルで不純物が流入した場合の燃料電池出力への影響を明らかにする必要がある。そこで本研究では、従来法の水溶液で投入する手法に加えて、エアロゾルで投入する方法で台上試験をおこない両者を比較した。

2. 台上試験方法

2.1. ガス系不純物の評価手法

2.1.1. ガス濃度の設定

各不純物の想定最大濃度は、以下のとおり文献値⁽⁵⁾を参考に設定した。Table 1にその一覧を示す。

(1) H₂S H₂Sは主として火山ガスに由来する。箱根大涌谷におけるH₂S濃度測定の結果、最大で1時間平均1700 ppbという報告⁽⁵⁾がある。火山によっては、これより高い濃度が観測される可能性は考えられるものの、労働安全衛生法⁽⁷⁾におけるH₂Sの作業環境管理濃度は1000 ppb

とされていることから、本研究での最大想定濃度は 1000 ppb と設定した。

(2) SO_2 SO_2 は火山ガス由来のものと、化石燃料由来のものの 2 種類がある。ただし、化石燃料由来のものは、ガソリンや工場排気ガスの脱硫技術の進化により、近年は減少傾向⁽⁸⁾である。火山ガス由来の SO_2 濃度は、箱根大涌谷における測定の結果、250 ppb であるのに対して、都市部における値は、19 ppb であった⁽⁵⁾。環境省が定める SO_2 濃度の環境基準⁽⁹⁾は、1 時間平均で 100 ppb である。1000 ppb を越えると刺激臭となり不快感が増大するという人体影響評価結果がある⁽¹⁰⁾ため、本研究での最大想定濃度は 1000 ppb と設定した。

(3) NO_2 NO_2 の発生源は、工場、火力発電所、自動車、家庭などである⁽¹¹⁾。都市部の計測値として、600 ppb という報告⁽⁵⁾がある。ただし東京都の報告⁽¹²⁾では、局所的ではあるが交通量の多いトンネル出口において、最大 6000 ppb という報告がある。本研究での最大想定濃度は 10000 ppb と設定した。

(4) NH_3 NH_3 の発生源は、自動車の排気ガス、ならびに酪農地域での家畜からの糞尿や土壌成分に由来する。自動車の排気ガス由来の NH_3 では、たとえば東京の交通量の多いところで、21 ppb という報告⁽⁵⁾がある。また、酪農由来の大気中の NH_3 濃度についての報告⁽¹³⁾によると、千葉県産の畜産が盛んな地域で、最大で 38 ppb が観測されている。そこで本研究での最大想定濃度は 100 ppb と設定した。

2.1.2. 実験条件

評価には 10 枚の実車搭載セルから構成されるスタックを用いた。発電評価装置の概略図を Fig. 2 に示す。高純度水素（純度 5N）をバブリング方式によって実車同一条件に加湿、加温したものを燃料ガスとしてスタックに供給した。酸化剤ガスは不純物を除去した空気（以下クリーン

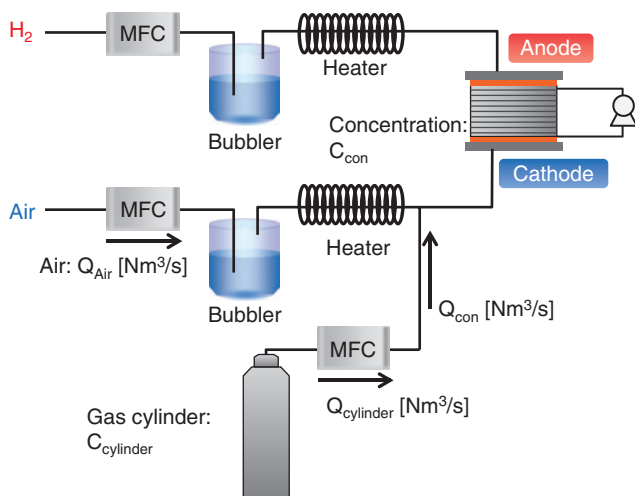


Fig. 2 Experimental scheme of gaseous impurity injection

エア）を加湿、加温後、所定の不純物をスタックカソード極ガス入口配管に T 型継手を接続し混入させて供給した。不純物の流量は濃度が一定に調整されたガスボンベから KOFLOC 社製 Model 3660 SERIES マスフローコントローラ (MFC) を用いて制御した。スタック温度は冷媒を用いて一定に制御した。

評価に用いた運転モードを Fig. 3 に示す。横軸は時間、第 1 縦軸は負荷を、第 2 縦軸はカソード極に供給する流量を示す。評価は車両の起動と停止、加速と減速時に発生する負荷変動を模擬したモード（以下走行モード）でおこなった。式 (3) に示すように走行モード中は設定負荷変動に伴いカソード流量 Q_{Air} が変化する。

$$Q_{Air} [\text{Nm}^3/\text{s}] = \frac{I}{4F} \times 0.0224 \times s \times \frac{1}{0.21} \quad (3)$$

I : Current [A]

F : Faraday constant [C/mol]

s : Stoichiometric number

スタックに入る不純物流量 Q_{con} は、ガスボンベの不純物濃度 $C_{cylinder}$ とガスボンベより供給されるガス流量 $Q_{cylinder}$ [Nm^3/s] から式 (4) で求めた。

$$Q_{con} = C_{cylinder} \times Q_{cylinder} \quad (4)$$

スタックに入る空気中の不純物濃度 C_{con} は式 (5) で求めた。

$$C_{con} = \frac{Q_{con}}{Q_{Air} + Q_{cylinder}} \quad (5)$$

クリーンエア供給中、走行モード最大負荷時の出力を抽出し、時間当たりの出力低下の基準として用いた。

不純物を供給した際の出力影響評価指標は式 (6) のように各種大気中不純物供給時の出力傾き ($\Delta P_2/\Delta t$) とクリーンエア供給時の出力傾き ($\Delta P_1/\Delta t$) との差をとり、出力低下率 (power decay rate) と定義した (Fig. 4)。

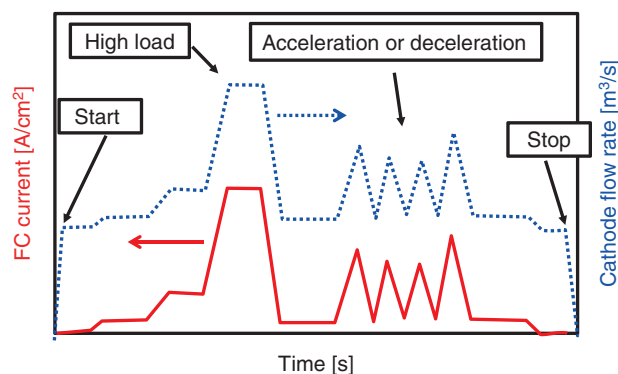


Fig. 3 Schematic drawing of evaluated operation mode

$$\text{Power decay rate [kW/h]} = \frac{\Delta P_2}{\Delta t} - \frac{\Delta P_1}{\Delta t} \quad (6)$$

2.2. NaCl の評価手法

2.2.1. NaCl 濃度の設定

大気中に存在する NaCl は海塩粒子と呼ばれており、海水の塩分に由来するエアロゾルである。気中の海塩粒子濃度は、風速、風向、天候などのさまざまな要因の影響を受けるため、その最大値を設定するためには、長期間の観測が必要である。これまで一般に公開されているデータはみつからなかったため、本研究では実測をおこなった。

あらかじめ大気中の海塩粒子濃度が最も高い場所と時期を調べた結果、日本では沖縄などの南方の島で、台風が来る夏の時期だとわかった⁽¹⁴⁾。そこで、株式会社電力テクノシステムズの気中塩分モニタリング装置⁽¹⁵⁾を用いて、沖縄県宮古島の一般財団法人日本ウエザリングテストセンター宮古島暴露試験場にて測定をおこなった。2016 年 9 月 2 日から 2016 年 10 月 2 日の一ヶ月間における NaCl 濃度 (4 時間平均) の頻度分布を Fig. 5 に示す。最頻値は $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であったが、 $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ に達する期間もあることがわかった。

そこでテストに用いる NaCl の濃度は沿岸地区で計測した最高濃度である $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ に設定した。

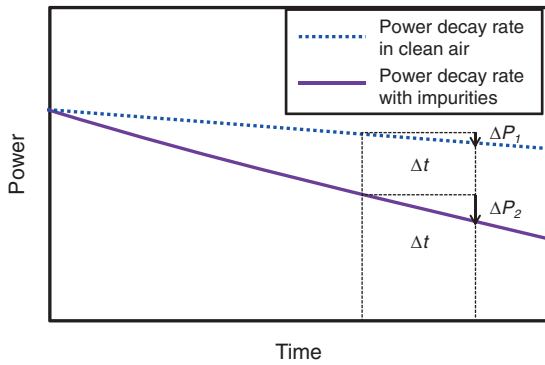


Fig. 4 Power decay rate by subtracting rate in clean air for correction

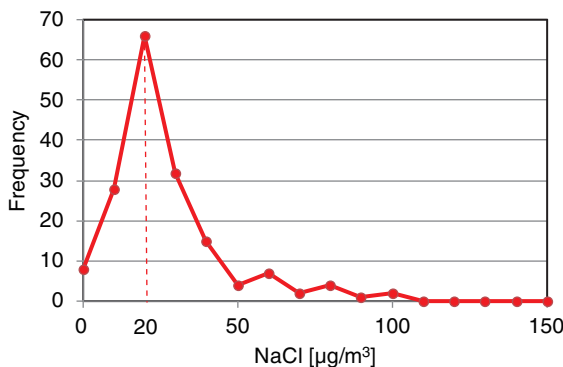


Fig. 5 Frequency distribution of sea salt aerosol

2.2.2. NaCl の実験条件

従来法の NaCl を水溶液で投入した場合とエアロゾルで投入した場合の差を明らかにするため、同一スタック仕様、および条件で評価をおこなった。評価モードは車両発電環境に合わせて、流路内凝縮水がない条件をあらかじめシミュレーションで検討して $0.1 \text{ A}/\text{cm}^2$ 一定負荷発電モードに設定した。評価には 10 枚の実車搭載セルから構成されるスタックを用いた。高純度水素 (純度 5N) をバブリング方式によって加湿、加温し燃料ガスとしてスタックに供給した。酸化剤ガスはクリーンエアーを加湿、加温後、NaCl をスタックカソード極ガス入口に T 型継手を接続し混入させて供給した。スタック温度は冷媒を用いて一定に制御した。

NaCl を水溶液で供給する際は、HPLC ポンプ (Scientific Systems 社製 SERIES 1) を用いて水溶液流量を制御し、スタック入口でクリーンエアー中の NaCl 濃度が $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ になるように調整した。発電評価装置の概略図を Fig. 6 に示す。

スタックに入る NaCl 流量 Q_{NaCl} [kg/s] は、NaCl 水溶液濃度 C_{solute} と NaCl 水溶液流量 $Q_{\text{solution1}}$ [kg/s] から式 (7) で求めた。

$$Q_{\text{NaCl}} = C_{\text{solute}} \times Q_{\text{solution1}} \quad (7)$$

カソード流量 Q_{Air} [Nm^3/s]、スタック入口温度 T_{Air} [K]、スタック入口圧力 P_{Air} [kPa] から体積流量 V_{Air} [m^3/s] を式 (8) で求めた。

$$V_{\text{Air}} = Q_{\text{Air}} \frac{101.3}{P_{\text{Air}}} \times \frac{T_{\text{Air}}}{273} \quad (8)$$

スタックに入る NaCl の濃度 C_{NaCl} [kg/m^3] を式 (9) で求めた。

$$C_{\text{NaCl}} = \frac{Q_{\text{NaCl}}}{V_{\text{Air}}} \quad (9)$$

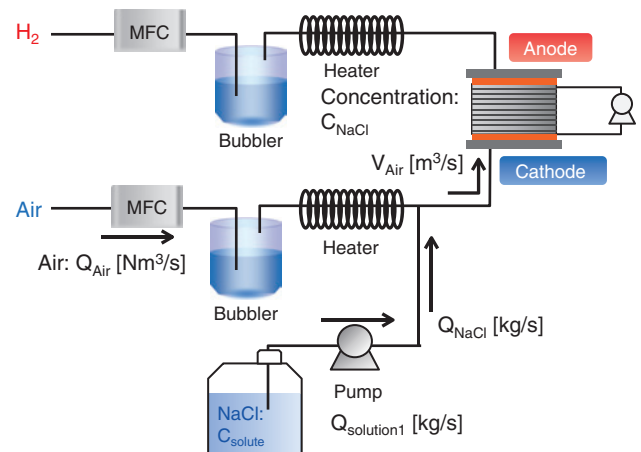


Fig. 6 Experimental scheme of salt water injection

NaCl をエアロゾルで供給する際は、エアロゾルアトマイザー (TSI 社製 Model9306) を用いてエアロゾルを発生させ、スタック入口でクリーンエア中の NaCl 濃度が $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ になるように調整した。発生させているエアロゾル濃度は重量変化と水溶液濃度より定量をおこなった。

発電評価装置の概略図を Fig. 7 に示す。

スタックに入る NaCl 流量 Q_{NaCl} [kg/s] は、NaCl 水溶液濃度 C_{solute} と NaCl 水溶液重量変化 $Q_{\text{solution2}}$ [kg/s] から式 (10) で求めた。

$$Q_{\text{NaCl}} = C_{\text{solute}} \times Q_{\text{solution2}} \quad (10)$$

カソード流量 Q_{Air} [Nm^3/s] と加圧エア流量 Q_{pAir} [Nm^3/s] からエア総量 Q_t [Nm^3/s] を式 (11) で求めた。

$$Q_t = Q_{\text{Air}} + Q_{\text{pAir}} \quad (11)$$

エア総量 Q_t [Nm^3/s]、スタック入口温度 T_{Air} [K]、スタック入口圧力 P_{Air} [kPa] から体積流量 V_t [m^3/s] を式 (12) で求めた。

$$V_t = Q_t \frac{101.3}{P_{\text{Air}}} \times \frac{T_{\text{Air}}}{273} \quad (12)$$

スタックに入る NaCl の濃度 C_{NaCl} [kg/m^3] を式 (13) で求めた。

$$C_{\text{NaCl}} = \frac{Q_{\text{NaCl}}}{V_t} \quad (13)$$

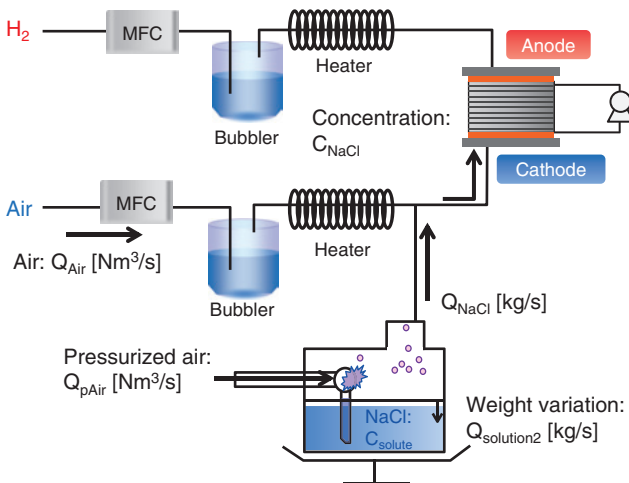


Fig. 7 Experimental scheme of salt aerosol test

3. 結果と考察

3.1. ガス系不純物の結果と考察

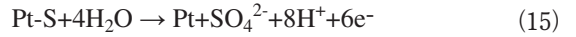
Fig. 8 に各不純物濃度と出力低下率の関係を示す。

従来報告⁽⁵⁾のように総じて大気中不純物濃度が高くな

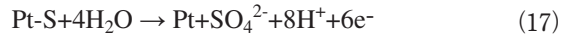
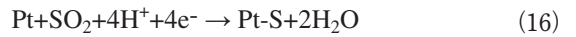
ると出力低下が大きくなることが本実験でも確認された。

ガス種ごとの特徴として硫黄系不純物 2 種 (H_2S , SO_2) の出力低下率の濃度依存性は類似の挙動を示した。文献⁽¹⁶⁾で提唱されている H_2S , SO_2 での Pt 触媒表面の反応は以下のとおりである。

H_2S は、



一方 SO_2 は、



いずれも最終的に SO_4^{2-} の形で Pt 表面の活性点に吸着する反応となるため、両者の出力への濃度依存性が似ていると推定される。

文献⁽⁵⁾で述べられているように、同じ濃度で比較した場合 NO_2 の方が硫黄系不純物よりも出力低下に与える影響が小さかった。ただし Table 1 に示すように、硫黄系不純物は大気中最大濃度が 1000 ppb であるのに対して NO_2 は 1000 ppb 以上の環境も存在するので、 NO_2 の高濃度地域では出力への影響が生じる可能性もあると考えられる。

NH_3 は実環境で想定している 100 ppb で出力への影響はみられなかった。従来報告⁽⁵⁾と同様、1000 ppb を越えない限り出力への影響が発生しないことが本研究でも確認できた。

3.2. NaCl の結果と考察

NaCl 投入評価後のセル電圧を Fig. 9 (a) に示す。初期性能 BOL (Beginning of life) との差が NaCl による出力低下度合いを示している。NaCl をエアロゾル形態で投入する場合、水溶液で投入する場合と比較して出力の低下の度合いが小さかった。得られた値を詳細に解析すると Fig. 9 (b) に示す通り、エアロゾル形態で投入したセルに対して水溶

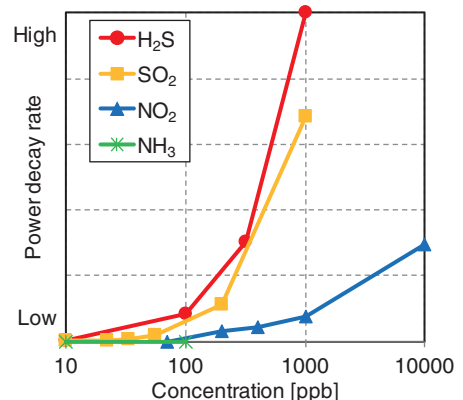


Fig. 8 Relationship between power decay rate and gaseous impurities concentration

液で投入したセルは抵抗過電圧成分の大きな上昇がみられた。Fig. 9 (c) のグラフ斜線部分のセル電圧の差 (ΔA) と抵抗過電圧の差 (ΔB) がほぼ一致することから、セル電圧の差異はこの抵抗過電圧による差異と考えられる。

文献⁽¹⁷⁾によると高分子電解質膜側鎖の H^+ が Na^+ に置換されると抵抗が上昇すると言われている。水溶液で投入した場合は Na^+ が電解質膜まで浸透し、膜中の H^+ がイオン交換することにより、抵抗過電圧成分が上昇したと考えられる。

一方エアロゾルによる導入は抵抗上昇がみられなかった。そこで、カソード流路内の凝縮水生成の有無について、固体高分子形燃料電池シミュレーションソフトウェア⁽¹⁸⁾へ Honda のセル物性を入力してシミュレーションを実施した。結果は Fig. 10 に示す通り、本研究の条件範囲内ではカソード流路で凝縮水が発生しないことを確認することができた。本研究のテスト条件ではエアロゾルで投入した

$NaCl$ が凝縮水に溶解しイオン化するプロセスを経ず、 Na^+ が膜に到達しなかったことが抵抗上昇が見られない原因と考えられる。一方、カソード流路に凝縮水が発生する高負荷運転条件ではエアロゾルで投入した $NaCl$ が膜に到達する場合も考慮する必要があると考えられる。

4. 結論

FCV が実環境で走行した場合、大気中に含まれる不純物の濃度が燃料電池性能に与える影響を、実車搭載セルを用いた台上試験で評価したところ、以下の結論を得た。

- (1) 窒素系不純物と硫黄系不純物を同様の濃度で比較した場合、硫黄系不純物の方が出力に対する影響が大きかった。
- (2) $NaCl$ についてはセルへの投入形態として、水溶液とエアロゾルの比較をしたところ、両者は出力に異なる影響を及ぼすことがわかった。 $NaCl$ 系不純物の台上評価を実施する場合、想定される環境に応じて投入する $NaCl$ の形態を適切に選定することが重要だと考えられる。

参考文献

- (1) 松永稔, 福嶋達也, 尾島邦明, 木村顕一郎, 小川隆行: FCX クラリティ用 燃料電池パワートレイン, Honda R&D Technical Review, Vol. 21, No. 1, p.7-14
- (2) Cheng, X., Shi, Z., Glass, N., Zhang, L., Zhang, J., Song, D., Liu, Z-S., Wang, H., Shen, J.: A review of PEM hydrogen fuel cell contamination: Impacts, mechanisms, and mitigation, Journal of Power Sources, Vol. 165, Issue 2, p. 739-756, (2007)
- (3) Wee, J-H., Lee, K-Y., Kim, S. H.: Fabrication methods for low-Pt-loading electrocatalysts in proton exchange membrane fuel cell systems, Journal of Power Sources, Vol. 165, Issue 2, p. 667-677, (2007)
- (4) Gasteiger, H. A., Panels, J. E., Yan, S. G.: Dependence of PEM fuel cell performance on catalyst loading, Journal of Power Sources, Vol. 127, Issues 1-2, p. 162-171, (2004)
- (5) 独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構: 平成 17~21 年度成果報告書 固体高分子形燃料電池セルの劣化メカニズム解析と余寿命評価手法の開発, (2010)
- (6) 三浦和彦: 海塩粒子の生成と化学・物理的性質, 日本海水学会誌, 第 61 巻, 第 2 号, p. 102-109, (2007)
- (7) 厚生労働省通達: 作業環境測定基準の一部を改正する告示等の適用等について, 基発 0207 第 3 号 (平成 24 年)
- (8) 環境省: 平成 17 年度大気汚染状況報告書 (<https://>

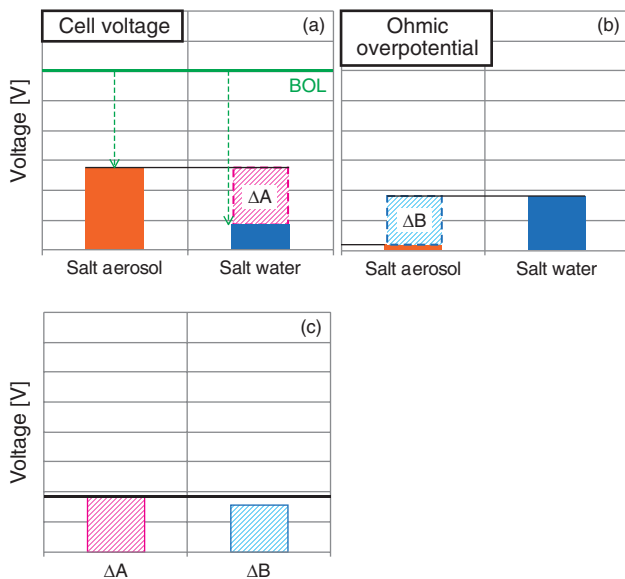


Fig. 9 Cell voltage and ohmic overpotential

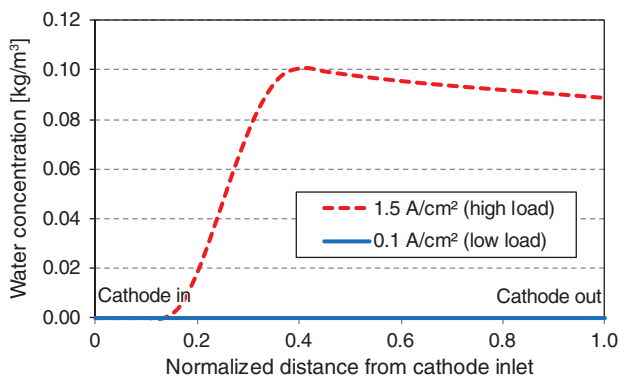


Fig. 10 Simulation of cathode channel

- www.env.go.jp/air/osen/jokyo_h17/rep04.pdf)
- (9) <https://www.env.go.jp/kijun/taiki.html>
- (10) <http://www.city.yokohama.lg.jp/kankyo/mamoru/kanshi/worda/so2.html>
- (11) https://www.erca.go.jp/yobou/taiki/kids/aozora/haisyutu_04.html
- (12) 齊藤伸治, 石井康一郎, 上野広行, 内田悠太, 横田久司, 秋山薫: トンネル調査による実走行車両からの窒素酸化物排出特性, 東京都環境科学研究所年報, p. 37-42, (2012)
- (13) 千葉県環境生活部環境研究センター水質環境研究室: 印旛沼をモデルとした特定流域圏における環境改善と再生に関する研究報告書, p. 56, (2008)
- (14) 沖縄防衛局: 普天間飛行場代替施設建設事業に係る環境影響評価書, 第6章 6.11 塩害, p. 17
- (15) http://www.dentec.co.jp/business_contents/product_sale/salimeter.html
- (16) Franco, A. A.: Polymer Electrolyte Fuel Cells: Science, Applications, and Challenges, Pan Stanford, p. 428-485, (2013)
- (17) Bendert, J. C., Papadimas, D. D., Myers, D. J.: The Effect of Na⁺ Impurities on the Conductivity and Water Uptake of Nafion 115 Polymer Electrolyte Fuel Cell Membranes, Journal of The Electrochemical Society, Vol. 157, Issue 10, (2010)
- (18) <https://www.psenterprise.com/sectors/fuelcell>

■ 著 者 ■



吉田 恵子



岡野 竜