

研究報告書

「固体高分子形燃料電池の代替を実現する直接ギ酸形燃料電池の開発」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 26 年 10 月～平成 30 年 3 月

研究者: 辻口 拓也

1. 研究のねらい

本研究では、エネルギーキャリアとして「ギ酸」に注目し、これを燃料として電気エネルギーを取り出す直接ギ酸形燃料電池(DFAFC)の出力を固体高分子形燃料電池(PEFC)に匹敵するレベルまで向上させることによって、再生可能エネルギーの安定的かつ積極的利用を推進することを目標とした。ギ酸は常温常圧で液体である点、エネルギー密度が高い点、また、体積あたりの水素密度が高い点などから、水素キャリアとして有望視されているアンモニア、メチルシクロヘキサンと遜色のないエネルギーキャリアとしての特性を備えている。また、ギ酸は再生可能エネルギー由来の電気を使用した CO₂ の電気化学還元や、光触媒、プロトンリレー型触媒等を用いた CO₂ の還元等様々な方法で製造することができるため、非化石燃料由来の水素源として非常に魅力的である。さらに特筆すべきは、直接形燃料電池の出力の高さである。DFAFC の出力は直接形燃料電池の中では比較的高く、直接形で最も研究開発が進んでいるメタノール形(DMFC)の 6 倍に相当する。近年では 30°C で 550 mW/cm² の出力が得られたとの報告もなされている。未だ基礎研究段階にある他のエネルギーキャリアの直接発電と比較すると、この出力は突出しているものの、PEFC の出力には及ばない。言い換えると、DFAFC の出力を PEFC とほぼ同程度まで向上させることができれば、動作温度・出力特性に優れるものの燃料(水素)の輸送に難をもつ PEFC を、エネルギーキャリアとしても優秀なギ酸を燃料とする DFAFC で代替することができる。その結果、少ないプロセスで効率的に電力を生成する理想的な再生可能エネルギーの利用体系を構築することが可能になる。従って、本研究では DFAFC の出力を PEFC とほぼ同程度まで向上させることを目的として研究開発に取り組んだ。

一般的に燃料電池では運転温度が増加すると出力も増加することが知られているが、DFAFC では 50°C 以上に運転温度を増加させても出力が頭打ちとなる。そこで、本研究では DFAFC の高出力化に向けて、まず 60-80°C で出力が頭打ちとなることの要因を解析し、この温度域で良好な発電特性が得られる新規触媒の開発並びに電極内部の物質輸送現象の解明とそれらに基づく DFAFC セルの開発に取り組んだ。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究ではまず、DFAFC 高温での運転時における出力向上阻害因子の特定を行った。その結果、高温になるとアノードの物質移動に起因する過電圧が増加することを明らかにした。また、PEFC と比較するとアノードの活性化過電圧改善も出力の改善に向けて重要であることがわかった。これらの理由から、本研究ではアノード過電圧(物質移動・活性化過電圧)の低減に向けた触媒の開発と物質移動過電圧の低減に向けたセル開発に取り組んだ。

触媒開発においては、活性化過電圧の低減に向けて、新たな触媒担体として微粒子埋没カーボンナノファイバー (NPECNF, NP=TiO₂, SiO₂, Carbon black; CB)を提案し、その最適化に取り組んだ。その結果、SiO₂やCBを埋没させた触媒担体の粒子含有量を最適化することによって、従来の3倍を超えるギ酸酸化活性を得ることに成功した。これは当初目標に掲げた触媒活性に相当するものである。また、薄層触媒層を作製するために、担体へ触媒を担持する際の超音波処理の最適化による高担持触媒の作製にも取り組んだ。その結果、超音波を施す際の雰囲気・強度・時間などに最適値が存在し、その条件で超音波処理を施すことで、超音波処理を行わない場合には作製できなかった80wt% Pd/Cを作製することに成功した。

セルの開発においては、濃度過電圧の改善に向けて超音波スプレー法を用いた触媒層の形成に取り組んだ。その結果、既存の方法に比べて触媒層の厚さを50μmから10μmに削減することができた。また、電極に用いる材料の最適化により物質移動に起因する過電圧が改善でき、最大電流密度が著しく向上することなどがわかった。しかしながら、依然として物質移動過電圧の削減が必要であったことから、数値解析を用いた電極内部の物質移動現象の可視化に取り組んだ。その結果、燃料の供給と生成気体の排出をいずれも促進可能な電極設計指針を得ることに成功した。

研究全体を総括すると、DFAFCの高出力化に向けて、触媒の開発はおおよそ目標通りに進行したものの、高出力が得られるDFAFCセルの開発には成功しなかった。しかしながら、アノード内部の物質移動挙動の可視化や、高出力化に向けた電極設計指針を提案することができたため、今回得られた電極設計指針をもとに高出力DFAFCを作製することができると考えている。

(2) 詳細

触媒開発や高出力DFAFCの作製に先駆けて、まず、高温で高出力が得られない原因を詳細に調査した。その結果、図1に示すように、高温になるとアノードの物質移動に起因する過電圧が増加することが明らかとなった[5. 論文1.参照]。また、PEFCと比較するとアノードの活性化過電圧改善も出力の改善に向けて重要であることがわかった。これらの理由から、本研究ではアノード過電圧(物質移動・活性化過電圧)の削減に向けた触媒の開発と物質移動過電圧の低減に向けたセル開発に取り組んだ。

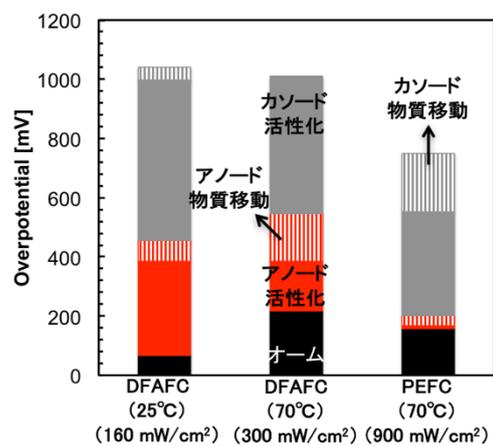


図1 DFAFC(25°C, 70°C)とPEFCの過電圧の比較

研究テーマ A:「新規触媒開発」

A-1 繊維状触媒の開発と高機能化とメカニズムの解明

活性化過電圧の低減に向けて、新たな触媒担体として微粒子埋没カーボンナノファイバー

(NPECNF, NP=TiO₂, SiO₂, Carbon black; CB)を提案し、その最適化に取り組んだ。その結果、SiO₂やCBを埋没させた触媒担体の粒子含有量(SiO₂; SECNF、CB; CECNF)を最適化することによって、図2に示すように従来の3倍を超えるギ酸酸化活性を得ることに成功した。これは当初目標に掲げた触媒活性に相当する[5. 論文 3.参照、論文投稿中]。さらに耐被毒耐性も大幅に向上していることが明らかとなった。

本触媒の高活性発現メカニズムについて、主にCBをCNFに埋め込んだCECNF触媒に

ついて検討した。まず、カーボンブラック単体への熱処理でも炭素の結晶化促進や、メソ孔の増加に伴う物質移動促進、水素スピルオーバーの増加などにより活性は向上するが、過剰な熱処理を加えるとカーボンブラック自身の構造が破壊されて活性低下に繋がるのが明らかになった。CBをCNFに埋め込むことによって、CBの構造が破壊されずにCBへの熱処理によって得られるポジティブな効果が得られるため、CECNF触媒を用いると高い活性が得られることが明らかとなった[5. 学会発表 1.参照、論文投稿中]。

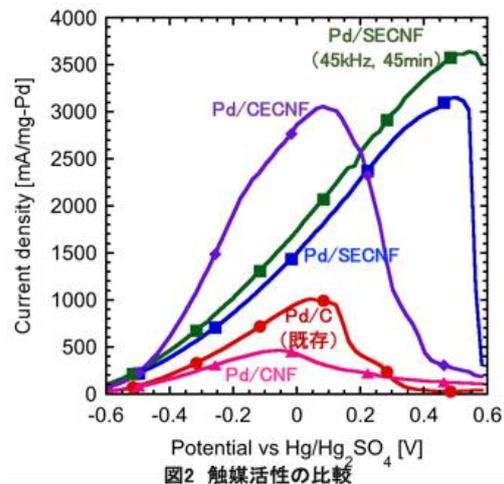


図2 触媒活性の比較

A-2 薄層触媒層の作製に向けた超音波処理の最適化による高担持触媒の作製

DFAFCの物質移動に起因する過電圧の削減に向けて、担体への触媒担持率を向上させる必要がある。一般的に触媒の担持に触媒の担持率が増加すると、触媒が凝集しやすくなるため、単位触媒量あたりの触媒活性が減少する。そこで、本研究では触媒担持の際に担体と触媒前駆体を混合する際の超音波処理方法について、Pd/Cを対象として詳細に検討した。その結果、超音波処理を施す際の雰囲気・強度・時間などに最適値が存在することがわかった。また、適切な条件で超音波処理を施すことで、超音波処理を行わない場合では作製できなかった80wt% Pd/Cを作製することに成功した[5. 論文 2.参照]。また、最適条件は単体の形状によっても異なり、それらは単体の比表面積で整理できることが明らかとなった(論文投稿準備中)。また最適な超音波処理条件でPd/SECNFを作製したところ、図2(Pd/SECNF, 45 kHz, 45 min)に示すようにギ酸酸化活性が20%向上することも明らかとなった。

研究テーマB:「高出力DFAFCの作製に向けた電極構造の検討」

B-1 薄層触媒層の形成に向けた超音波スプレーによる触媒塗布方法の確立

濃度過電圧の改善に向けて超音波スプレー法を用いた触媒層の形成に取り組んだ。その結果、既存の方法に比べてPd/CやPd-black等を用いて作製した触媒層の厚さを50μmから10μmに削減することができた。また、電気化学的有効面積(ECSA)が増大することも確認した[5. 論文 4.参照]。しかしながら、同方法でPd/SECNF触媒を用いたDFAFCアノード電極を作製したところ、電気化学的有効面積の増大や活性化過電圧の20%程度の削減は

確認したものの、物質移動に起因する過電圧が増大し、出力は従来とほぼ同等であった[5. 論文 5.参照]。

B-2 基準電極を用いた電極内部の物質移動状況の調査

上記の検討を踏まえ、基準電極を用いて電極構成材料や電極物性が電極内部の物質移動と濃度過電圧におよぼす影響について検討した。その結果、アノード・カソード電極ともに大きな細孔(100 μ m 周辺)と小さな細孔(10 μ m 周辺)が共存するカーボクロス電極に用いることで、ガスの排出と液体の供給をいずれも促進できるため、物質移動に起因する過電圧が改善でき、最大電流密度が著しく向上することがわかった。さらに、アノード側触媒層に撥水剤を導入し、カソードには MPL 層を導入することでカソードに蓄積する水の排出がスムーズとなり、カソード過電圧も軽減できることが明らかとなった(論文投稿準備中)。本結果を踏まえて作製した Pd/C をアノードに使用した DFAFC では 380 mW/cm² の出力を得ることができた。これは当初目標には及ばないものの、従来触媒を用いて作製したこれまでの DFAFC の出力を 20%程度向上させるものである。今後 Pd/SECNF などで電極を作製することによりさらなる出力の改善が期待できる。一方、本構造ではアノードの物質輸送特性は改善されたものの、クロスオーバーに起因する起電力の減少が見受けられた。これはカーボクロス電極を用いた際に形成される触媒層が不均一であるために生じる現象であり、触媒層形成方法の改善が同時に示唆された。

電極内部の物質移動現象を可視化するため、数値解析モデルを作成して電極設計条件が電極内部のギ酸濃度分布、気液分布に及ぼす影響を検討した。検討の結果、メタノールを用いる燃料電池(DMFC)と比較して、単位電流あたりの気体の生成速度が大きいこと、燃料消費速度が大きいことなどにより、DFAFC では燃料の低下速度が大きいこと、液飽和度が著しく小さいこと、触媒層内での凝縮が小さいことなどの理由から物質移動律速が生じやすいことが明らかとなった[5. 学会発表 3.参照]。これらを踏まえ、電極の設計パラメーター(拡散層の透過率・空隙率、触媒層の透過率・空隙率)が電極内部物質移動特性におよぼす影響について検討した結果、拡散層の透過率を小さくし、触媒層の空隙率を大きくすることによって触媒層におけるギ酸濃度の低下を緩和できることが明らかとなった。

上記を総括すると、DFAFC の高出力化に向けて、触媒の開発はおおよそ目標通りに進化したものの、高出力が得られる DFAFC セルの開発には成功しなかった。しかしながら、アノード内部の物質移動挙動の可視化や、高出力化に向けた電極設計指針を提案することができた。そのため、今回得られた電極設計指針をもとに高出力 DFAFC を作製できると考えている。

3. 今後の展開

本研究を通して、DFAFC の高活性触媒設計指針と物質移動に起因する過電圧の低減を目指した多孔質電極内部の物質移動現象の解析による電極設計指針を得ることができた。本成果を基に、DFAFC の更なる高出力化を目指すと同時に安定性の向上についても検討を進める。現在の DFAFC は強酸性環境で発電を行うため、耐久性に課題がある。したがって、これらを解

決するために本成果を応用し、アルカリ環境での発電など耐久性と高出力化を両立することを目指す。これらを進めることで、企業との共同研究を進め DFAFC の社会実装に向けた取り組みを進めたいと考えている。

また、本研究で得られた成果を応用し、様々な液体供給形エネルギーデバイスの高効率化にも取り組みたいと考えている。中でも、CO₂ の電気化学還元によるギ酸製造デバイスの開発や固体高分子形水電解装置の高効率化に本成果を応用可能であると考えている。前者は、現在 Sn を触媒として用いることで高いファラデー効率が得られることが知られているものの、過電圧が大きいことや電極反応速度が遅くエネルギー効率が低いことが課題である。そこで、今回作製した触媒担体を本プロセスに応用することによって、これらの課題の解決に取り組む予定である。また、水電解プロセスなどに代表される液体供給形のエネルギーデバイスでは、DFAFC と同様に多孔質電極内部で液体と気体の気液 2 相物質移動が生じており、効率改善に向けて物質移動現象の可視化と制御が必須となっている。そこで、本研究で行なった、電極内部物質移動現象の可視化と制御に関する成果を応用し、液体供給形エネルギーデバイス全般の電極内部物質輸送現象の可視化に取り組む予定である。なお、電極内部の物質移動現象の解明に関しては、相界面領域のさきがけ研究者と合同で数値解析・画像観察・微小センサの適用などによりモルフォロジー効果の極限解明に挑むことになっている(さきがけネットワーク研究分野「エネルギー」平成 29 年度採択課題「モルフォロジー効果の極限解明と高効率電気化学反応界面の創成」(研究代表者:井上 元)において、上記の研究を実施している)。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

本研究では、DFAFC の出力向上を目的として、新規触媒開発とそれを用いた DFAFC セルの作製に取り組んだ。触媒の開発に関しては、おおよそ当初の数値目標通りの触媒活性を得ることに成功したが、それを適用したセルの出力は当初の目標に到達しなかった。この原因を調査するために DFAFC の電極内部の物質移動現象を詳細に解析したところ、電極内部での燃料と生成気体による気液 2 相流の精密制御が高出力化に向けて必須であることが明らかとなり、今後の高出力化に向けて重要な知見を得ることに成功したと考えている。

本研究は申請者が学生 2 名程度の補助のもとに研究を推進してきた。研究費は概ね計画通りに執行し、本研究の遂行に大いに貢献した。本研究で購入したプローブ顕微鏡は開発した触媒の形状観察や、導電部位の可視化などに必須であり、触媒活性の向上に大いに貢献した。また、貫通細孔分布測定装置は DFAFC セルの電極構成材料の細孔特性や透過率といった物性を得るために用い、これによって電極物性を定量化できた。得られた電極物性を、同時に購入した高速計算機で行った数値シミュレーションで用いることにより、電極内部の物質移動現象の解明に大いに役立った。さらに、マイクロスコープによって、作製した電極を破壊することなく観察できるようになったため、実際に使用する電極に形成された触媒層の状態を確認して電極を作製することができた。これにより、電極作製の精度を向上させることができた。

本研究では、DFAFC の高出力化には多孔質電極内部の気液 2 相流現象の精密な制御が必要であることを明らかとし、それに必要な電極設計指針を提案することができた。多孔質電極内部の物質移動現象の解明は、DFAFC のみではなく他の液体供給形のエネルギーデバイスに

共通して存在する課題であり、本研究の成果は固体高分子形水電解装置などの他のエネルギーデバイスにも応用可能であると考えている。また、エネルギーキャリアを低温度(～80℃)で直接使用するという試みは、他のエネルギーキャリア(アンモニアやメチルシクロヘキサン等)にはない特徴である。再生可能エネルギーから電力を得る一連のプロセスの簡素化に貢献しうる本技術は、大型な設備が必要となる他のエネルギーキャリアと一線を画し、地産地消型の小さなエネルギー貯蔵・輸送プロセスの末端を担う存在としての社会実装が期待できる。以上より、科学技術や社会・経済に対する本研究の波及効果は大きいと考えている。

本研究を通して、領域内外の研究者と密接なつながりが得られたことも大きな成果のひとつだと考えている。本研究では、材料開発からデバイス作製までを一貫して行ってきたが、今後は材料開発の研究者と共同でデバイスの作製・開発に取り組みたいと考えている。このような人的ネットワークの土台を、本研究を通して構築できたことは今後の研究にとって大きな財産となり得る。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

本研究ではギ酸をエネルギーキャリア候補物質として捉え、直接ギ酸を供給して燃料とする燃料電池(DFAFC)の高性能化について検討した。DFAFCの高温(70℃)での運転時における阻害因子を解析し、アノードの物質移動に起因する過電圧及びアノードの活性化過電圧の低減が重要であることを明らかにした。アノード触媒開発においては、活性化過電圧の低減に向けて、新たな触媒担体として微粒子埋没カーボンナノファイバーを提案し、その最適化に取り組んだ。その結果、SiO₂やカーボンブラックを埋没させたカーボンナノファイバー触媒担体の粒子含有量を最適化することによって、従来の3倍を超えるギ酸酸化活性を得ることに成功した。また、薄層触媒層を作製するために、担体へ触媒を担持する際の超音波処理の最適化による高担持触媒の作製にも取り組み、高担持量のPd/Cを作製することに成功した。作製した触媒がギ酸電気化学酸化に対して、十分高い活性を有している点は注目される。セルの開発においては、濃度過電圧の改善に向けて超音波スプレー法を用いた触媒層の形成に組み込み、既存の方法に比べて触媒層の厚さの低減を可能にした。また、物質移動過電圧の削減のために、数値解析を用いた電極内部の物質移動現象の可視化に組み込み、燃料の供給と生成気体の排出をいずれも促進可能な電極設計指針を得ることに成功した。DFAFCの高出力化に向けて、触媒の開発はおおよそ目標通りに進行したが、高出力が得られるDFAFCセルの開発は未達成である。今後、得られた電極設計指針をもとに高出力DFAFCを作製できると期待している。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. T. Tsujiguchi, F. Matsuoka, Y. Hokari, Y. Osaka, A. Kodama, Overpotential analysis of the Direct Formic Acid Fuel Cell, *Electrochim. Acta*. **2016**, *197*, 32–38.
2. T. Tsujiguchi, R. Onishi, Y. Osaka, A. Kodama, Synthesis of High Pd-Loaded Pd/C Catalyst

Using Ultrasonic Dispersions for the Direct Formic Acid Fuel Cells, <i>ECS Trans.</i> 2015 , <i>69</i> , 817–824.
3. R. Onishi, T. Tsujiguchi, Y. Osaka, A. Kodama, High Formic Acid Oxidation Activity and Stability of Pd Catalyst Supported by Nanoparticle-Embedded Carbon Nanofiber, <i>ECS Trans.</i> 2015 , <i>69</i> , 663–674.
4. F. Matsuoka, T. Tsujiguchi, Y. Osaka, A. Kodama, Improvement for the Mass Transfer in the Anode Electrode of Direct Formic Acid Fuel Cell Fabricated by Ultrasonic Spray, <i>ECS Trans.</i> 2015 , <i>69</i> , 683–689.
5. T. Tsujiguchi, N. M. Aslam, R. Onishi, F. Matsuoka, N. Yamazaki, Y. Osaka, Power Generation Characteristics of the Direct Formic Acid Fuel Cell using Silica Containing Carbon Nanofiber as the Anode Supports, <i>ECS Trans.</i> 2016 , <i>75</i> , 997–1004.

(2) 特許出願

研究期間累積件数:0 件

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

学会発表

1. T. Tsujiguchi, Y. Tsuchiya, R. Onishi, Y. Osaka and A. Kodama, “Performance Enhancement of Pd/C for Direct Formic Acid Fuel Cell by Heat Treatment of the Carbon Black”, 227 th ECS Meeting, Poster, No.145, May 24–28, 2015, Chicago, Illinois, USA
2. 辻口拓也, “ギ酸燃料電池と太陽光によるギ酸の生産”, 日本太陽エネルギー学会/太陽光化学・バイオマス部会第 6 回研究講演会, 招待講演 平成 27 年 6 月 26 日, 東京理科大学森戸記念館, 東京
3. 辻口拓也, 大坂侑吾, 児玉昭雄 “直接液体形燃料電池の電極内部物質移動特性”, 化学工学会第 49 回秋季大会, 平成 29 年 9 月 20 日, 名古屋大学, 愛知

著作物

1. 辻口拓也, “ギ酸をエネルギーキャリアとした循環型社会”, 太陽エネルギー 41 (4), p.23–28, 2015

受賞

1. 大西諒、辻口拓也、大坂侑吾、児玉昭雄、“SiO₂ 混合カーボンナノファイバー担体による高ギ酸酸化活性触媒の開発”、ポスター発表、化学工学会第 81 年会、2016.3.13–15、関西大学、大阪(最優秀学生賞受賞)
2. 大西 諒, 辻口 拓也, 大坂 侑吾, 児玉 昭雄, “化学還元時の超音波処理が Pd/C のギ酸酸化活性におよぼす影響”, YD319, 化学工学会 第 80 年会, 芝浦工科大学, 2015.
3. 21(学生賞 銅賞 受賞)