

平成 30 年 6 月 15 日現在

機関番号：82645

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2012～2016

課題番号：24246140

研究課題名(和文) 宇宙機搭載を目指す推進系統合型燃料電池のシステム開発

研究課題名(英文) Development of the fuel cell system integrated with the propulsion system for the future spacecraft

研究代表者

川口 淳一郎 (KAWAGUCHI, Junichiro)

国立研究開発法人宇宙航空研究開発機構・宇宙科学研究所・教授

研究者番号：10169691

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 35,370,000円

研究成果の概要(和文)：深宇宙探査機の推進剤保管および電源系の性能維持に必要なヒータ電力と、これらの機器の軽量化を目指し、推進系統合型燃料電池の開発を行った。特に、-50 程度の低温で保管/起動が可能な燃料電池の開発を目指し、人工衛星の推進剤を用いた燃料電池発電を可能にした。当該燃料と酸化剤による推進剤としての着火性能の確保と性能向上検討も進め、推進系統合型燃料電池としての確立を図った。また、反応後の副反応生成物や未反応の活物質の回収/再使用にむけた検討も進め、長期保管が可能な発電/推進技術としての習熟を図った。

研究成果の概要(英文)：The fuel cell system integrated with the propulsion system and its technology were developed in order to get an enough electric power for the heater etc., under the light mass requirement of the deep space explorer. Especially this special fuel cell system powered by the fuel and oxidizer, which was able to initiate the propulsion system in the environment of around -50degC, was orable and operable in the same environment. Additionally the recovery methods of the fuel cell reaction products and the recirculation methods of the residual fuel and oxidizer were defined. This advanced fuel cell system was confirmed to be operable during the deep space exploration.

研究分野：工学

キーワード：燃料電池

### 1. 研究開始当初の背景

人工衛星等は太陽電池により発電し、太陽光が遮蔽される場合に備えて電力の一部を化学二次電池に貯蔵する。二次電池は地球周回衛星では日陰毎に頻繁に使用されるが、惑星探査機では軌道上のほとんどの区間に遮蔽物がなく、姿勢変更や不具合時等の姿勢回復までの電力確保のために搭載される。小惑星探査機「はやぶさ」(図1)では、「打ち上げ」「スイングバイ」「タッチダウン」「ターミネータ観測」「カプセル蓋閉め」の5つの運用のために搭載された。



図1 小惑星探査機「はやぶさ」

申請者らはこのように使用が限定され大電力を一時的に確保する用途には燃料電池が有利であると考えた。ここで探査機に積まれる推進系の燃料と酸化剤に着目した。通常はミッション終了時までの余剰分まで搭載しており、これを発電に使用できれば運用

性が向上し、同時に推進機関と電源系を統合することによりシステム構成上も有利となる。本研究では低温下で動作できる衛星推進系燃料と酸化剤を用いて発電を行う、液-液反応型の燃料電池の開発を行う。地上の自動車用や定置型燃料電池は固体高分子膜方式(PEFC)が主流である。PEFCでは酸化剤に空気/酸素を、燃料に水素/メタノール等を使用するのが通常であり、本研究が目指す燃料と酸化剤を共に液体で使用する液-液式燃料電池が実用化された例はほとんどない。本技術は、宇宙機にデイト・アウト・プ電源を使用できない我が国においては非常に有望な電力源となりうるほか、非凍結性の推進機関の採用は惑星探査機・地球周回の衛星での燃料の凍結防止に投じられる大きな資源や負担を軽減することに繋がり、信頼性の向上に貢献する。

### 2. 研究の目的

深宇宙探査機の推進剤保管および電源系の性能維持に必要なヒータ電力と、これらの機器の軽量化を目指し、推進系統合型燃料電池の開発を行う。特に、低温で保管/起動が可能な燃料電池の開発を目指し、人工衛星の推進剤を用いた燃料電池発電を可能にする。当該燃料と酸化剤による推進剤としての着火性能の確保と性能向上検討も進め、推進系統合型燃料電池としての確立を図る。また、反応後の副反応生成物や未反応の活物質の回収/再使用にむけた検討も進め、長期保管が可能な発電/推進技術としての習熟を図る。

### 3. 研究の方法

1) 低温燃料と酸化剤による連続発電試験；ヒドラジンにヒドロキシルアミンを今後した低温燃料を中心として連続発電試験を行い、運転中に生じる問題点を抽出する。

- 2) 新規MEAの開発；新規膜材料及び触媒での燃料/酸化剤適合性を評価する。
- 3) 副反応生成物の分析と除去；副反応生成物の詳細評価を行い、生成物が発電を阻害しない分離/運転方法を見出す。
- 4) システム運動試験；燃料/酸化剤の補給/循環を続ける機構を開発する。
- 5) 長期運転を前提とした始動性確保と停止/保管手順の確立；安定した長期発電を可能とし、酸化剤へのNO溶解度低減を図るために酸化剤供給装置への前処理機構の必要性を検討する。

### 4. 研究成果

#### (1) 研究成果の要約；

水和ヒドラジン及びNTO発電試験時のOCVは約1.8Vであったことからダルクヒドラジン反応が生じていると判断された。但し、アノード側ヒドラジンからは、Ru, Irを用いる場合はもちろん、Pt電極でもアンモニアが発生し、分子サイズが水と同規模であるため、交換膜を透過して、カソード側で硝酸アンモニウムを作り、それが酸化剤(NTO)に溶け出し、流路の曲線部で析出して流量を低下させるメカニズムが解明された。安定した性能を得るためにアノード側はアンモニアの分解まで進展させる改質装置を、発電セルに前置して採用すべきと結論した。

#### (2) 具体的な研究成果；

これまで得られた成果の要点  
平成22年度までの予備的な基礎試験によって：非凍結燃料を構成する根幹である、高濃度ヒドラジン水溶液(両者の凝固点温度が零度付近であるにも関わらず、溶液ないし溶質を擁して凝固点が大きく降下する特徴は文献"USAF Propellant Handbook Hydrazine Fuels"及び本提案者らによる特許：2011-6274に基づく)と、10-25%の高濃度一酸化窒素の四酸化二窒素溶液とを用いた基本的な発電機能実験を完了していた。また、通常の水素/酸素の燃料電池による起電力(1.23V)を大きく超える起電力(1.77V)の発揮を確認していた。平成23-28年度の研究において以下の成果を得た。

本電池化学反応が複数のプロセスから構成されていることを解明した。

プロト交換膜に関してKOHを加える実験を行ったが本高起電力を超える結果は得られなかった。

結晶性化合物についてはカソード側圧を利用して宇宙空間への排気/排出法が有効と判明した。

改質器の廃熱を利用した飽和二酸化窒素蒸気から乾燥ガスを得る系の基礎実験に成功した。

生成物の真空排出及び停止手順は概ね確立したと考えられる。

この結果、生成物の再生に関する検討は、実用性の観点から見送ることとした。

低温推進剤として水和ヒドラジン系燃料及び四酸化二窒素系酸化剤を使用して、単セルでの発電特性確認を実施した。出力特性例を図2に示すが、

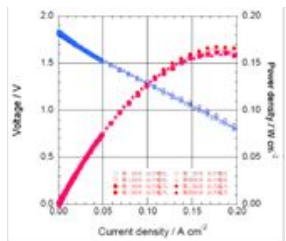


図2.低温推進薬発電結果

出力電圧は通常の水素/酸素を使用した場合の2倍程度の性能が得られている。発電メカニズムを明らかにする各種要素発電試験(図3)を実施した結果、以下のメカニズムにより生ずることが確認された。

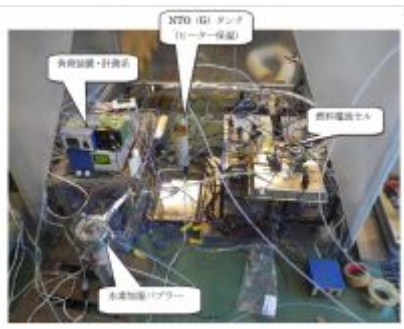


図3.低温推進薬発電試験装置状況

(1)アノード電極触媒(Pt/Ru)の場合(ヒドラジン改質発電反応);当初大量のガス(水素)が発生し、これが発電メカニズムという見方をしていた。実はRu(Ir)使うと、水素は生成されるが、大量のアモニアも発生(実際は溶解しカソード側へ移動して硝酸アンモニウムを作る)、被毒して発電が停止する問題を抱えていた。アモニアは、アノード電極を被毒させてしまうため、この反応は持続していないと推定できる。カソード側での反応でアモニアを形成する場合とそうでない場合の2種類が存在しうるが、どちらでもアノード側で改質型反応が生ずるのであれば、酸化剤がNO<sub>2</sub>の場合でも1.35V程度と低くなる。

(2)アノード電極触媒(Pt)の場合(ダイレクトヒドラジン発電反応);Pt電極の反応では、実際のOCVからダイレクトヒドラジン反応で発電されたと推測された。しかしPt電極での発電でも少量のアモニアが生成され、それが原因で電極に被毒が発生した。アモニアの交換膜を通してのカソード側への移動も起きることが判明し、カソード側で硝酸アンモニウムが析出し性能は十分に発揮できなかった。OCV値は理論値(1.77V)に近い。

(3)カソード反応;酸化剤であるNTO(NO<sub>2</sub>)は液体として輸送されるが、比較実験の結果、触媒にガスとして接触することで発電に寄与していることが確認された。当初NO<sub>2</sub>から酸素が分解/生成されて発電に寄与しているの

ではないかとの仮説があったが、カソード側生成物から酸素は検出されず、NO<sub>2</sub>が直接に発電に貢献していることが明らかになった。このためOCVは水素-酸素の電圧(1.23V)よりも十分に高く燃料電池として本方式の性能が優れていることが確認された。アノード側からの水素が結果としてカソード側で水を生成するためNO<sub>2</sub>は硝酸を生み出し、高い酸性の生成物が作られる。今後のシステム構築では停止時の電極等の保護等を目的に、これを宇宙空間の真空空間へ排出、廃棄することとした。

(4)総合評価;水和ヒドラジン及びNTO発電試験試験時のOCVは約1.8Vであったことからダイレクトヒドラジン反応が生じていると判断された。但し、アノード側ヒドラジンからは、Ru, Irを用いる場合はもちろん、Pt電極でもアンモニアが発生し、分子サイズが水と同規模であるため、交換膜を透過して、カソード側で硝酸アンモニウムを作り、それが酸化剤(NTO)に溶解し、流路の曲線部で析出(図4)して流量を低下させるメカニズムが解明された。安定した性能を得るためにアノード側はアンモニアの分解まで進展させる改質装置を、発電セルに前置して採用すべきと結論した。



図4.セル内に生成した硝酸アンモニウム結晶(@カソード)

通常Pt/Ru触媒でのヒドラジン改質ではNH<sub>3</sub>が発生するため陽イオン交換膜性能を劣化させるNH<sub>3</sub>を水置換等により除去する必要があり水素利用効率は、1/4へと低下する。

Pt/Ruよりヒドラジンの分解活性化の高いIr(図5@900)を使用した場合、アンモニア(NH<sub>3</sub>)は、自動的にN<sub>2</sub>及びH<sub>2</sub>に、ほぼ100%分解されることが確認され、水素利用効率もほぼ100%になる。(図6改質試験状況)

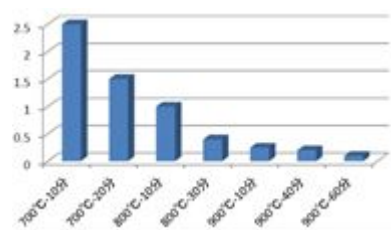


図5.NH<sub>3</sub>分解データ



図6. 改質試験状況

以上の試験結果から、『低温推進薬である高濃度の水和ヒドラン燃料は、事前に高温下でイリジウム(Ir) 触媒で水素改質をおこなうことで発電の阻害となるアンモニア(NH3)を完全に除去でき、水素/窒素(N2+H2)のみの状態で燃料電池セルに供給する。また四酸化二窒素(N2O)系酸化剤は、燃料側改質器の排熱を利用して、乾燥二酸化窒素(NO2)ガスに分解した状態で燃料電池セルに供給する』方式(図7)をとることで、引き出し電流を安定に確保した発電が継続的に得られることが、本研究において結論づけられた。その際の発電反応は  $H_2 + 1/4N_2O_4 \rightarrow 1/2N_2 + H_2O$  (OCV=1.35V) である。低温推進薬(ヒドラン)凝固点データ及び低温着火状況を図8及び図9に示す。

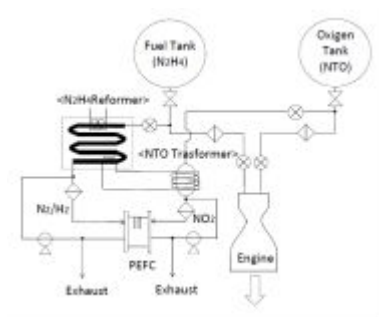


図7. ヒドラン/N2O 統合型推進・燃料電池システム

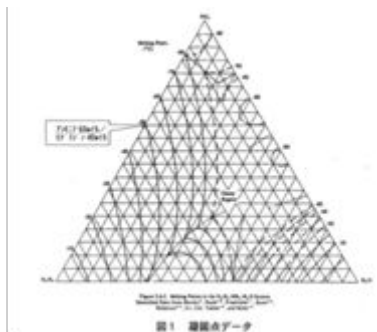


図8 低温推進薬凝固点データ



図9 低温推進薬着火特性 (@-50 )

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計0件)

〔学会発表〕(計0件)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

### 6. 研究組織

#### (1) 研究代表者

川口 淳一郎 (KAWAGUCHI, Junichiro)  
 国立研究開発法人・宇宙科学研究所・教授  
 研究者番号：10169691

#### (2) 研究分担者

羽生 宏人 (HABU, Hiroto)  
 国立研究開発法人・宇宙科学研究所・准教授  
 研究者番号：60353421

#### 岡屋 俊一 (OKAYA, Shunichi)

国立研究開発法人・宇宙科学研究所・参与  
 研究者番号：50724241

#### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：

#### (4) 研究協力者

( )