

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 16 日現在

機関番号：13102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24651073

研究課題名(和文)CO₂還元しながら発電する画期的なH₂-CO₂燃料電池の開発研究研究課題名(英文)Development of a novel H₂-CO₂ fuel cell which reduces carbon dioxide during electric power generation

研究代表者

梅田 実(Umeda, Minoru)

長岡技術科学大学・工学部・教授

研究者番号：20323066

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：参照電極付き固体高分子形燃料電池単セルを用いてCO₂の電極反応、対極にH₂を供給した燃料電池発電性能、反応生成物を検討した。その結果、CO₂の電気化学的還元が0.05～0.4 V vs DHEの電位で生ずることが分かった。これから、H₂-CO₂燃料電池は自立発電が可能であることが判明した。燃料電池発電については、温度上昇に伴い最高出力密度が増加し、これはCO₂還元が熱的に活性化されることを表す。0.051 V vs DHEの定電位で、電流が2時間サイクルで変動し、電極反応の被毒とその回復が繰り返し起こることを示す。CO₂還元反応の中間体ないし反応物がメタン、メタノールであることが分かった。

研究成果の概要(英文)：By using a PEFC single cell having Pt/C-based anode and cathode, power generation properties were evaluated by feeding H₂ and CO₂ to the anode and cathode, respectively. In addition, CO₂ reduction products exhausted from the PEFC were detected. Main results are summarized as follows. (1) CO₂ reduction potential is found to be 0.05-0.4 V vs. DHE, which is positive than the HOR potential. This succeeded to demonstrate the power generation of the H₂-CO₂ PEFC. (2) The generated power increased with an increase in the operation temperature of the H₂-CO₂ PEFC, suggesting that the CO₂ reduction is thermally activated. (3) Under the controlled potential of 0.051 V vs. DHE, the cathode current of the H₂-CO₂ PEFC changed by 2 h cycle, implying that the cathode Pt is poisoned by the CO₂ reduction product and then recovered. (4) CO₂ reduction products/intermediates are found to be methane and methanol.

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学 環境技術・環境材料

 キーワード：二酸化炭素還元 電極触媒 膜電極接合体 燃料電池単セル 燃料電池発電 水素二酸化炭素燃料電池
質量分析 水素

1. 研究開始当初の背景

CO₂電解に関する先行研究の大部分は、水溶液中に溶解したCO₂を電気化学的に還元しているが、過電圧が大きく、CO₂還元の理論電位(-0.2 ~ 0.2 V vs. SHE)および水の還元(0 V vs. SHE ただしpH=0)よりもマイナスの電位でCO₂還元が生ずると報告されている。CO₂の電気化学還元が実用化に至っていない理由は、このように大きな過電圧によると考えられる。一方、理論的にはCO₂の電気化学的還元が、水素酸化(0 V vs. SHE ただしpH=0)よりもプラスの電位で起こりうる。これらを巧妙に組み合わせることが出来れば、新しいCO₂還元システムの提案が可能になると思われる。このような観点から、本研究は発想され、予備実験が行われた。

提案者らは、水分が極微小な環境下で、燃料電池ドライセルにCO₂を供給して電気化学反応を試みたところ、理論電位に相当する0.1 ~ 0.3 V(vs. ダイナミック水素電極(DHE))でCO₂還元が起こることを見出した。この結果は、CO₂還元をH₂酸化反応(0 Vから始まる)と組み合わせることで、燃料電池発電が可能であることを端的に表している。以上より、CO₂を還元固定化して、それと同時に発電を行う革新的な燃料電池を研究する意義が見いだされた。

2. 研究の目的

CO₂電解還元の逆反応としてH₂酸化を組み合わせることで、発電とCO₂還元を同時に実行する世界初の独創システムを開発することを目標とする。本提案は燃料電池ドライセルを用い、極微量のH₂O存在下におけるCO₂還元を試みるところに従来研究とは異なる特徴を有する。

本研究の第一の目的は、H₂-CO₂燃料電池においてCO₂還元により生ずる生成物の分析をオンラインで行う計測システムを作製することにある。これを電気化学装置と組み合わせることで、セル温度および電極電位に対する生成物の分析を行う。

第二の目的は、種々の電極触媒を使用することで、H₂-CO₂燃料電池の発電効率ならびに有用生成物の収量を大きくする開発を行うことにある。さらに、本研究から派生し、電極触媒の作製とCO₂固定化に関わる電極反応ならびに膜電解セルに係る研究も本研究の目的に含むものとする。

3. 研究の方法

H₂とCO₂を固体高分子形燃料電池ドライセルの二つの電極に各々に供給することで、CO₂ガス還元と同時に燃料電池として発電特性を示すことが期待される。そこで、本研究ではこの新規な燃料電池システムを確立するべく、次の各項目に焦点を当てた研究を行う。下の図1には、燃料電池単セルに接続したセル運転装置と、セルのCO₂還元極に直接接続した生成物分析装置

(GC-MS)の概略を図示する。

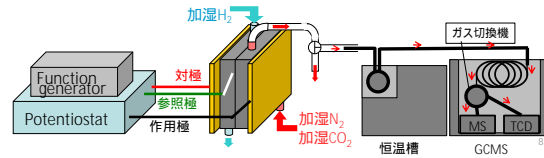


図1. 本研究の単セル運転とオンライン生成物分析装置の概略図.

まず、オンライン・マススペクトルシステムの導入および立ち上げを行い、参照極付の膜電極接合体を利用したH₂-CO₂燃料電池ドライセルの発電時における生成物の分析を行う。

次に、単セルの運転について検討する。H₂-CO₂燃料電池の発電特性と生成物の両者を、燃料電池ドライセルに使用する電極触媒の種類、セルの電位・温度・水分量の各パラメータに対する依存性および関連性に関して研究する。

4. 研究成果

図1に示す燃料電池発電と燃料電池セルに直接GC-MSを接続したオンライン・マススペクトルシステムを作製し、燃料電池発電とGC-MSによるサンプリング時間の差が10秒となる計測システムを構築した。このときの燃料電池単セルには、参照極付の膜電極接合体を配して、利用したH₂-CO₂燃料電池発電時のCO₂極の電位を記録しながら、生成物の分析を行えるようにした。

このように本研究は、新規に立ち上げた計測装置を用いて、燃料電池と二酸化炭素の電気化学的固定化について、同時測定の見地から研究を行った。

はじめに参照電極付き固体高分子形燃料電池単セル(電極触媒にPt/Cを使用)を使用して、負極にH₂ガス正極にCO₂ガスを供給しながら自立発電について研究した。単セル温度を室温から80の間で変えて、電流-電圧(I-V)ならびに電流-出力(I-P)特性を測定した。

その結果を図2に示す。図より、室温で発電が認められ、この結果は上述した理論電極電位近傍で二酸化炭素が還元され、水素ガス酸化が逆反応として作用し、全体として燃料電池発電に結びついたと考察される。さらに、セル温度を上昇させると発電性能の向上が認められ、二酸化炭素還元の電極反応は、温度上昇に伴い反応速度が上昇する様子が見られる。

さらに図3には、CO₂極の電位を0.051 V vs. DHEに固定した場合の電流変化を示す。図より、約2時間周期でセル電流の増加と減少が繰り返し生じていることが分かる。この電流値の減少は、CO₂還元の生成物または反

応中間体の吸着により被毒を生じ、活性サイトの減少が起こると考えられ、また増加は吸着体が外れることによる活性Ptサイトの増加だと考えられる。しかしながら、連続24時間運転にわたり、還元電流が観測され続けている。この結果は、CO₂雰囲気中のPt電極上において最低24時間、還元反応が進行し続けることを示している。

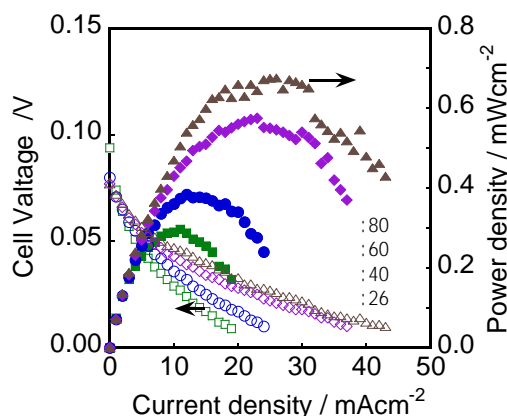


図2．固体高分子形燃料電池にH₂とCO₂を供給した際の自立発電を示す電流 - 電圧(I-V)ならびに電流 - 出力(I-P)特性．電極触媒にPt/Cを使用．

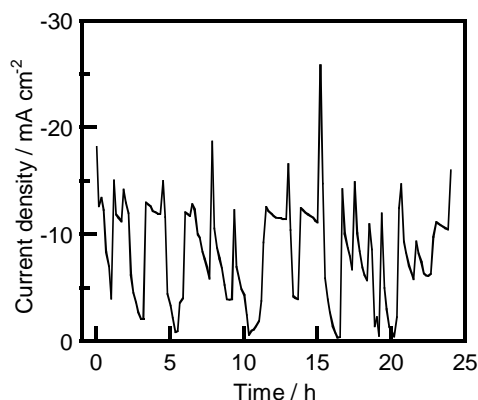


図3．H₂-CO₂燃料電池のCO₂極の電位を0.051 V vs. DHEに固定した場合のクロノアンペログラム．

次に、固体高分子形電解セルにインライン接続した質量分析装置を用いて生成物の分析を行った。Pt/C電極触媒を有する膜電極接合体を組み込んだ単セルの運転条件をパラメータとして変化させ、それに対する生成物の変化を調べた。電気化学測定の結果、CO₂の電気化学的還元が0.4 V vs. DHEより卑な電位で観測された。その電位範囲におけるインライン計測による生成物については、微量のメタンとメタノールが検出された。これについては、無電解時との優位差が認められた。

ところが、電極触媒をPt-Ru/Cに変えた膜電極接合体を作製し、それを単セルに組み込み二酸化炭素ガス還元生成物の分析を行った結果、メタン生成量は2.6 ppm (0.1 V vs. DHE)、メタノール生成量は0.09 ppm (0.04 V vs. DHE)とPt/Cのトレース量よりも大きかった。これより、電極触媒の特性は、Pt-Ru/C > Pt/Cであることが分かる。

以上、参照電極付き固体高分子形燃料電池単セルを用いて、負極にH₂ガス正極にCO₂ガスを供給しながら自立発電について研究した。その結果、CO₂の電気化学的還元が理論電位近傍0.4 V vs. DHE以下で観測され、還元生成物の電荷量が一定値を示した。CO₂還元反応の中間体もしくは反応物がメタン、メタノールであることが示唆された。H₂ - CO₂燃料電池は自立発電が可能であり、温度上昇にともない最高出力密度が増加することが見出された。

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 3 件)

Minoru Umeda, Masatoshi Sato, Takahiro Maruta, Sayoko Shironita, "Is power generation possible by feeding carbon dioxide as reducing agent to polymer electrolyte fuel cell?", *Journal of Applied Physics*, **114**, 174908 (2013) 査読有.

山下 慶倫, 板屋 隼人, 白仁田沙代子, 梅田 実 「Pt 電極を用いた酸性水溶液中における CO₂ 還元挙動の電気化学測定」, 燃料電池, **13** (2), pp.92-100 (2013) 査読有.

佐藤和生, 鴉田昂, 佐藤雅利, 白仁田沙代子, 梅田 実 「H₂-CO₂ 固体高分子形燃料電池における発電特性: Pt/C カソード性能」, 燃料電池, **12** (2), pp.99-105 (2012) 査読有.

[学会発表](計 5 件)

佐藤和生, 石塚真治, 白仁田沙代子, 梅田 実 「FT-IR による Pt 表面の吸着物および電解生成物の ex situ 観察」, 電気化学会第 81 回大会, 3.29 (2014) 関西大学(吹田市).

吉竹一真, 佐藤和生, 白仁田沙代子, 曾根理嗣, 梅田 実 「膜電極接合体を用いた二酸化炭素電解還元条件の検討」, 電気化学秋季大会, 9.28 (2013) 東京工業大学(東京都目黒区).

Kazutaka Sato, Ko Karasuda, Sayoko Shironita, Minoru Umeda, "Reduction Reaction of Carbon Dioxide at Pt-Ru/C Cathode of Membrane Electrode Assembly", The 2nd International GIGAKU Conference in Nagaoka (IGCN2013), 6.22 (2013) Nagaoka.

白仁田沙代子, 鴉田 昂, 佐藤雅利, 佐藤和生, 梅田 実 「固体高分子形燃料電池にお

ける CO₂ 供給下の Pt-Ru/C カソード特性」,第 5 3 回電池討論会 11.14 (2012) ヒルトン福岡シーホーク(福岡市).

鴉田 昂, 佐藤和生, 白仁田沙代子, 梅田実「H₂-CO₂ 固体高分子形燃料電池における発電特性: Pt-Ru/C カソード性能」, 第 19 回 FCDIC 燃料電池シンポジウム, 5,16,(2012) タワーホール船堀(東京都江戸川区).

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

名称 :
発明者 :
権利者 :
種類 :
番号 :
出願年月日 :
国内外の別 :

取得状況 (計 0 件)

名称 :
発明者 :
権利者 :
種類 :
番号 :
取得年月日 :
国内外の別 :

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

梅田 実 (UMEDA MINORU)
長岡技術科学大学・工学部・教授
研究者番号 : 20323066

(2) 研究分担者

白仁田 沙代子 (SHIRONITA SAYOKO)
長岡技術科学大学・工学部・助教
研究者番号 : 90580994

(3) 連携研究者

()
研究者番号 :