

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 20 日現在

機関番号：13301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24760628

研究課題名(和文) Liイオン電池を代替する次世代高性能燃料電池の開発

研究課題名(英文) Development of the next-generation fuel cell as an alternative of LI-ion battery

研究代表者

辻口 拓也 (Tsujiguchi, Takuya)

金沢大学・機械工学系・助教

研究者番号：10510894

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：長時間駆動が可能な次世代型小型電源として、直接ギ酸形燃料電池(DFAFC)に注目した。DFAFCは直接形燃料電池の中では出力が高いため、小型化が可能であるが、時間の経過に伴い出力が低下する。そこで本研究では、空気極由来の出力低下の抑制が可能な新規電極構造体と燃料極由来の出力低下の抑制が可能な新規触媒をDFAFCに適用することで、DFAFCの出力低下の抑制に取り組んだ。その結果、空気極由来の出力低下抑制に成功した。また、作製した触媒は高い被毒耐性を示すが、セルでの出力が低いため、本触媒に適した新たな設計指針を構築する必要があることがわかった。

研究成果の概要(英文)：We focused on the direct formic acid fuel cell as promising portable electric power generation devices which can operate for a long time. The power density of the DFAFC decreases with the time although the its initial power density is high. In this study, the novel electrode structure which can inhibit the performance decay due to the cathode, and the novel catalyst which can inhibit the poisoning of the anode catalyst were develop to prevent the performance decay of the DFAFC. The performance decay due to the cathode electrode could be successfully inhibited by the novel electrode structure. Regarding on the developed novel catalyst, it showed high resistance for the catalyst poisonings, however, it was found that the improvement for the cell fabrication method using this catalyst is required since the cell performance using developed catalyst was low.

研究分野：プロセス工学、特に燃料電池

キーワード：直接ギ酸形燃料電池 水の移動 撥水性多孔質体 触媒担体 ギ酸

1. 研究開始当初の背景

(1) 現在、リチウムイオン電池 (LIB) は自動車から小型携帯用電子機器まで広い分野で電源として用いられているが、エネルギー密度は既に理論的な上限に近く、機器類の多機能化に伴う電力需要の増加を満たせなくなることが予想される。エネルギー密度の高い代替電源として直接メタノール形燃料電池 (DMFC) も既に実用化されているが、LIB に比べて出力密度が非常に小さく用途が限定される。一方で、直接ギ酸形燃料電池 (DFAFC) は LIB を凌ぐ出力密度が得られる。また、液体燃料を使用できるため理論エネルギー密度も LIB より高い。従って、DFAFC は LIB の代替電源としての潜在能力は極めて高い。(図 1)

(2) 現状の DFAFC は短時間の発電で大幅に出力が低下するため、事実上のエネルギー密度は理論値よりも大幅に小さい。この出力低下の原因は未だ議論の対象となっているが、一因として燃料極側の触媒被毒が考えられている。申請者らも、出力低下の原因究明とその抑制に取り組んでおり、燃料極側の出力低下因子に加え、空気極側にも大きな出力低下因子があることを明らかにした。そして、この空気極側に起因する出力低下を抑制するため、図 2 に示すような空気極構造を用いて劇的な出力低下の抑制に成功した。

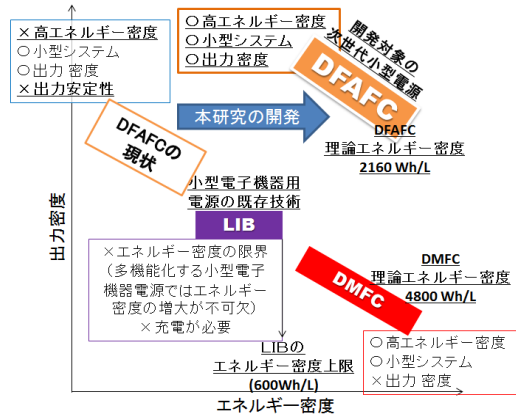


図 1 本研究の位置づけ

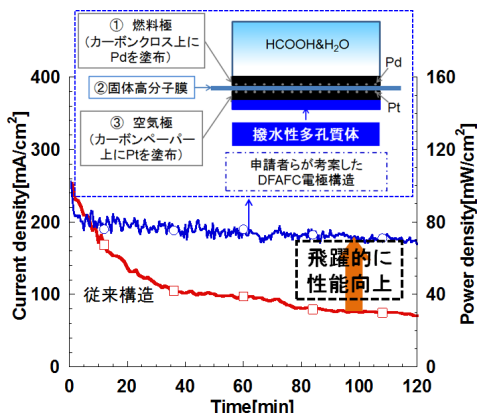


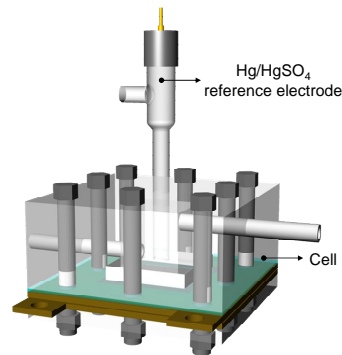
図 2 提案した電極構造

2. 研究の目的

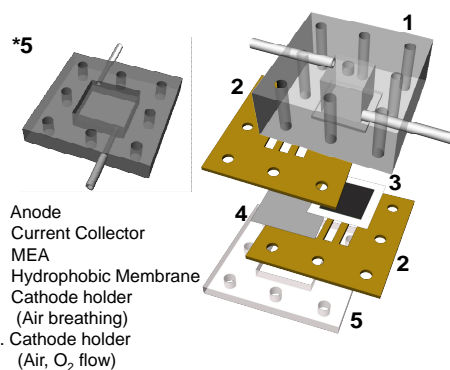
本研究では、上記の背景に基づきこの空気極電極構造を高度化し、さらに燃料極側の被毒耐性をもつ触媒を開発し、LIB の代替となりうる次世代高性能小型電源を開発することを目的とした。

3. 研究の方法

大きくわけて 2 つの研究課題に取り組んだ。(1) パッシブ型 DFAFC セルを作製し、空気極構造体の最適化を行った。パッシブ型セルでは、図 3 に示すように参照電極を用いて、燃料極・空気極の出力低下を分離して測定し、空気極における出力低下抑制効果を明確にした。図 3 (b) に示すように本構造体は空気極に撥水性カーボンペーパー (HF) を挿入するものであり、この撥水強度と出力低下抑制効果には強い相関がある。従って、この関係を明らかにするため、異なる撥水強度をもつカーボンペーパーを DFAFC 単セルに挿入して発電試験を行う。また、撥水強度が電解質膜を透過する水の流束におよぼす影響を検討するため、電極近傍の物質移動解析も並行して行った。これに基づき、物質移動に大きく影響をおよぼす電解質膜・電極構成材料・発電環境などをパラメータとして、本電極構造を最適化した。



(a) 試験セル全体像



(b) セルの要素

図 3 試験セルの概要

(2) 燃料極触媒の被毒抑制が可能な触媒担体の作製およびその評価を行った。触媒担体には、静電紡糸法を用いて作製した TiO_2 , SiO_2 , カーボンブラックナノ粒子を埋め込んだカーボンナノファイバーを用いた。得られたナノファイバーに Pd を担持し、これらが出力低下抑制効果に及ぼす影響について検討した。また、担持方法や担持量等の最適化も行った。これと並行して、触媒の粒子径と触媒被毒の関係についても調査した。

4. 研究成果

(1) 空気極構造体と発電特性の関係

異なる発電状況下において空気極構造体 (HF) の有効性を調査した。図3にはパッシブ型セルに HF を挿入した際の電流密度経時変化を示す。これを見ると、HF を挿入することで、セル電圧 0.4V や 0.2V といった初期電流密度が高い場合において HF による電流密度の増加が見られ、2 時間後の電流密度が著しく向上したことがわかる。この要因を調査するため、発電前後の電極電位を比較した。その結果、HF 非挿入時では発電後にカソード電位 (白抜き) が著しく減少した。また、その後、カソードに蓄積した水を拭きあげてから再度測定を行った際にカソード電位は発電前と同様の挙動を示した。このことから、カソード電位はカソード生成水の蓄積により低下したと考えられる。一方で、HF 挿入時には発電後のカソード電位は、発電前とほぼ同等であった。このことから、HF の挿入によりカソード生成水の蓄積を回避することに成功し、長時間運転時に電流密度が向上したことがわかった。なお、これはパッシブ型での発電試験結果であるが、カソードに空気や酸素を供給して運転するセミパッシブ型においても同様な傾向を確認することができた。特にセミパッシブ型では図4で見られた電流密度の摂動を回避することにも成功した。また、この時図5に示すように電流密度の増加に伴い、アノードからカソード方向に移動する水の流束が著しく増加する傾向が

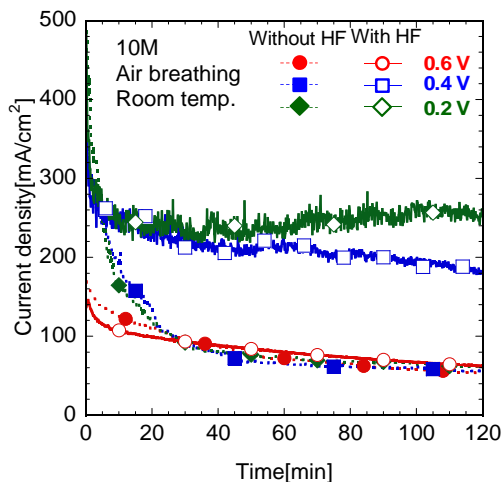
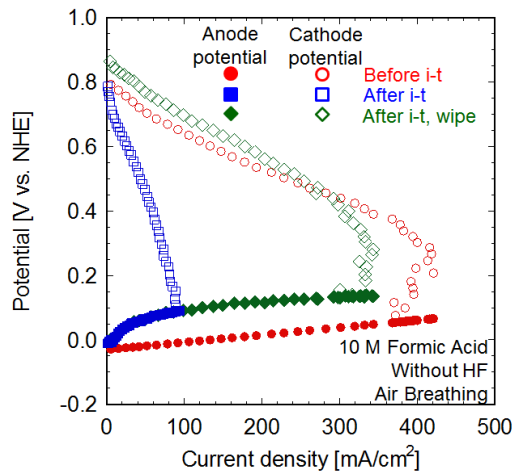
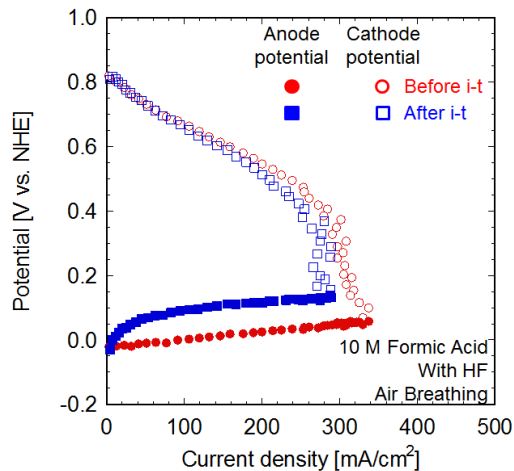


図4 異なるセル電圧における HF 挿入時と非挿入時の電流密度の経時変化比較

見られた。これまでに DFAFC において水の移動に関する研究の報告例はなされていない。このアノードからカソードへの水のフラックスが著しく増加する現象は学術的に興味深い結果であり、このことに関してさらなる検討を行った。



(a) HF 非挿入時の発電前後の電極電位



(b) HF 挿入時の発電前後の電極電位

図5 多孔体の有無が発電前後の電極電位の挙動におよぼす影響

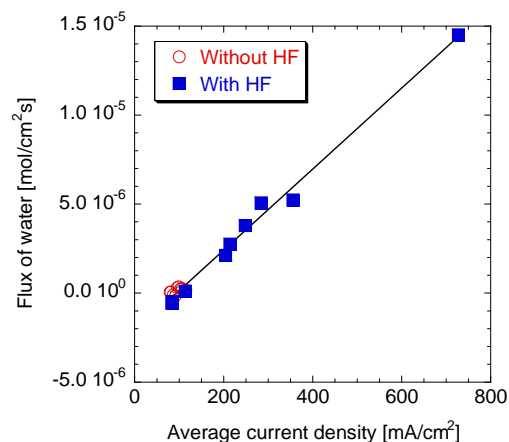


図6 電流密度が水クロスオーバーにおよぼす影響

(2) DFAFC 内部の水の移動

HF を挿入することで、より広い電流密度における DFAFC 内部の水の移動挙動を把握することが可能となったため、DFAFC 内部の水の移動挙動を調査し、DMFC や PEFC などと比較した。まず、電解質膜厚さが HF の効果におよぼす影響を検討した。その結果、図 7 に示すように Nafion 115 (電解質膜厚さ 125 μm) を用いた場合、NR212 (50 μm) や Nafion117 (175 μm) と比較して HF が効果的に作用することが明らかになった。また、HF の撥水強度を強くすると、NR212 においては出力低下抑制効果が増大することを明らかにした。一方で Nafion117 においては、抑制効果の増大はわずかであった。このような、HF が出力低下抑制効果におよぼす影響の差異は DFAFC 特有の水の移動挙動によるものである。一般的に水溶液を用いた DMFC などの直接形電池ではアノードからカソードへと水が移動し、電流密度の増加に伴い電気浸透に起因する水の流束が増大するため、アノードからカソードへの水の流束は増加する。一方で、DFAFC では電流が流れていない場合には、濃度勾配やギ酸の脱水作用によりカソードからアノードへと水が移動することが明らかになった。それゆえ、DMFC などでは電解質膜厚さの増加に伴いアノードからカソードへの水の流束が低下するが、DFAFC では電気浸透効果によるアノードからカソードへの水の流束を打ち消すカソードからアノードへの水の流束が電解質膜厚さの増加によって増加するため、これらの和で表されるアノードからカソードへの水の流束が低下することが明らかになった。このような特徴的な水の移動によって、DFAFC では HF が効果的に作用したと考えられる。以上の結果から、本研究では HF による出力低下の抑制に加え、DFAFC における水の移動挙動の解明に成功した。

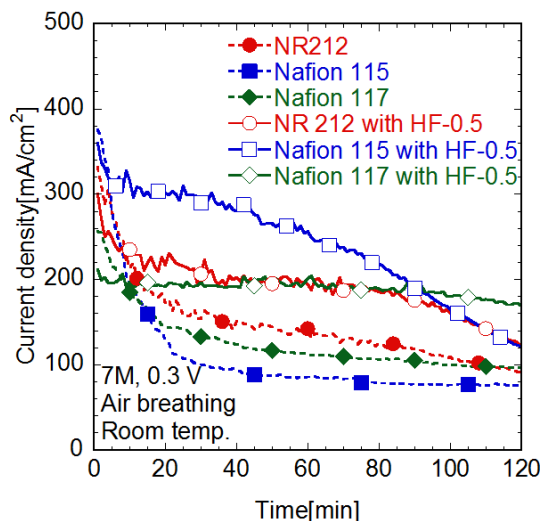


図 7 HF 挿入時に電解質膜厚さが電流密度の経時変化におよぼす影響

(3) 被毒耐性をもつ新規触媒の開発

アノード触媒の被毒抑制による出力低下の抑制を狙って、図 8 に示すような SiO_2 , TiO_2 , カーボンブラックといったナノ粒子を含有するカーボンナノファイバーに埋め込んだものを Pd の担体とした触媒を開発し、ギ酸酸化活性ならびに耐被毒性を評価した。その結果を図 8 に示す。ここで、CECNF はカーボンブラックを埋没させたもの、SECNF は SiO_2 を埋没させたもの、TECNF は TiO_2 をも埋没させたもの、CNF は埋没粒子のないカーボンナノファイバー、C はカーボンブラックを示す。これより、粒子含有触媒担体を用いた際に DFAFC の被毒耐性が飛躍的に向上した。特に CECNF では 1 時間語の電流密度が 23 倍近く向上した。これは埋没粒子と触媒間の相互作用による触媒被毒の抑制によるものである。また、同触媒のギ酸酸化活性も従来のものと比べて 4 倍程度に相当することがわかった。この成果は被毒抑制効果による出力低下抑制だけでなく、DFAFC の出力向上にも大いに貢献できるものであり、今後の DFAFC の高出力化に向けた検討において非常に重要な結果である。

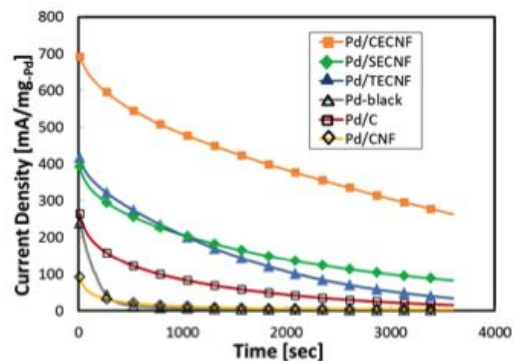


図 8 3 電極セルを用いた異なる触媒担体を用いた際の電流密度の経時変化の比較

(4) 新規触媒を用いたセルの開発

今回開発した触媒を用いた DFAFC セルを作製したところ、わずかにアノード触媒の被毒抑制に伴う出力低下の傾向は見受けられたが、触媒層厚さの増大による濃度過電圧の大幅な増加に伴い出力が低下した。これは従来の粒子触媒層の触媒層形成上条件をそのまま繊維触媒層に適用したためである。そのため、今回開発した触媒を用いるのに適した触媒層の設計が新たに必要であることが分かった。

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 9 件)

T. Tsujiguchi, F. Matsuoka, Y. Osaka, A. Kodama, "Effect of the operation temperature on the overpotential of the direct formic acid fuel cell", Proceedings

of Grand renewable energy 2014 International Conference, O-Hf-8-3, 査読無, 2014
T. Tsujiguchi, T. Iwakami, S. Hirano, N. Nakagawa, “Water transport characteristics of the passive direct formic acid fuel cell”, Journal of Power Sources 250 (2014) 266-273, 査読有
Y. Ito, T. Takeuchi, T. Tsujiguchi, M. A. Abdelkareem, N. Nakagawa, “Ultrahigh methanol electro-oxidation activity of PtRu nanoparticles prepared on TiO₂-embedded carbon nanofiber support”, Journal of Power Sources 242 (2013) 280-288, 査読有.
T. Tsujiguchi, S. Hirano, T. Iwakami N. Nakagawa, “The Performance Degradation of a Passive Direct Formic Acid Fuel Cell and its Improvement by a Hydrophobic Filter”, Journal of Power Sources, 223 (2013) 42-49, 査読有
T. Tsujiguchi, M. Kojima, T. Iwakami, N. Nakagawa, K. Kojima, ”Development of High Performance Direct Formic Acid Fuel Cell Using Hyper-Branched Polymer as a Catalyst Stabilizer”, ECS Transactions, 50 (2) 1951-1957 (2012), 査読有

〔学会発表〕(計 12 件)

辻口 拓也, 大坂 侑吾, 児玉 昭雄, “直接ギ酸形燃料電池のアノード触媒設計指針”, 化学工学会 第 80 年会, 芝浦工科大学 (東京、江東区), 平成 27 年 3 月 21 日

T. Tsujiguchi, F. Matsuoka, Y. Osaka, A. Kodama, “Effect of the operation temperature on the overpotential of the direct formic acid fuel cell”, Grand renewable energy 2014 International Conference, O-Hf-8-3, Tokyo Big sight, Tokyo, Minato-Ku, 1 August, 2014

辻口 拓也, 松岡 史彦, 帆苅 優, 大坂 侑吾, 児玉 昭雄, “高出力直接ギ酸形燃料電池の開発へ向けた過電圧解析 ” 第 21 回燃料電池シンポジウム, 平成 26 年 5 月 29-30 日、タワーホール船堀、東京・江戸川区

T. Tsujiguchi, T. Iwakami, N. Nakagawa, “ Effect of the membrane thickness on the over-potential behavior of the direct formic acid fuel cell” , 224 th ECS Meeting, San Francisco, CA, Oct. 27-Nov.1, 2013

辻口拓也, 岩上誉矩, 中川紳好 “直接ギ酸形燃料電池の過電圧解析 ” 第 45 回化学工学会秋季大会 , J317, 平成 25 年 9 月 18 日, 岡山大学, 岡山県・岡山市

〔図書〕(計 2 件)

辻口拓也, 中川紳好, オーム社、ケミカルエンジニアリング, 2013 Vol.58 No.5,

“長時間高出力の維持が可能な小型燃料電池の開発 “ p.14-18

辻口拓也, 中川紳好, 化学工業社, “長時間出力の維持が可能な小型電源の開発 ”, OHM, 10 月号, P.4-5, 2012

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

辻口拓也 (Takuya Tsujiguchi)

金沢大学・理工研究域・助教

研究者番号 : 10510894