

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 8 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25289363

研究課題名(和文)レドックスフロー電池を応用した間接型燃料電池

研究課題名(英文)Indirect fuel cell based on a redox-flow battery

研究代表者

城間 純(SIROMA, ZYUN)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・電池技術研究部門・主任研究員

研究者番号：00357245

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 9,900,000円

研究成果の概要(和文)：2種の酸化還元対溶液(アノライトとカソライト)を循環させて発電するレドックスフロー電池と、それら2種の溶液をそれぞれ燃料と空気との化学反応により再生する再生反応槽とを組み合わせた「間接型燃料電池」を構築した。レドックスフロー電池としては、新規に提案した構造により、アノライトとカソライトが相互に拡散するクロスオーバーを阻止しながら定常運転することが可能になった。アノライト再生触媒として溶液状のロジウム錯体を用い、一酸化炭素を含む水素が燃料であっても発電可能であることを示した。カソライト再生触媒として炭素系の触媒を用いて非白金化を達成した。

研究成果の概要(英文)：An indirect fuel cell, which is composed of a redox flow battery (RFB) and two chemical reactors to regenerate the anolyte and catholyte using a fuel and oxygen, respectively, is constructed. The design for the RFB is composed of two subcells separated by a gas phase of hydrogen, which eliminates the crossover of ionic species between the anolyte and catholyte. The regenerator for the anolyte was operated using CO-containing H₂ gas with the aid of molecular catalysts of rhodium complexes, and that for the catholyte was operated using O₂ gas with the aid of carbonaceous Pt-free solid catalyst.

研究分野：電気化学

キーワード：燃料電池 レドックスフロー電池

1. 研究開始当初の背景

(1) 間接型燃料電池に着目した背景

バイオマスや石炭などの多様な燃料から効率的に発電できる電気化学システムの開発が待たれている。低温作動の小型・分散型電源として固体高分子型燃料電池(PEFC)の開発が現在進んでいるが、燃料は水素に限られ、また白金触媒を用いるため不純物としての一酸化炭素の混入にきわめて弱い。アルコールなど水素以外の燃料を用いるいわゆる直接型燃料電池の研究もさかんに行われているが、電極活性がきわめて低く出力密度が上げられないため、現在のところ実用化は難しい。

再生可能エネルギーとして太陽光・風力などの利用拡大も望まれているが、出力変動が大きい問題に対処するため、蓄電設備の一種であるレドックスフロー電池への関心が高まりつつある。

間接型燃料電池は、レドックスフロー電池と、放電したアノライト・カソライトをそれぞれ燃料・酸素と反応させる再生反応槽から成る、全体として燃料電池として働くシステムで、アイデア自体は古くから提案されている(文献)。このシステムでは、燃料や酸素は電極で直接反応させるのではなく、まずそれぞれの反応に適した可逆性の高い酸化還元種(レドックスメディエーター)と反応させ、その2種のレドックスメディエーター溶液をレドックスフロー電池に供給し電力を得る。このような形式を取ることで、後述のように、触媒に要求される性能・条件が緩和され、出力密度の向上・燃料多様化への対応が可能となる。これらは従来の直接型燃料電池には見られない特長であり、このシステムの完成によりバイオマスのような多様で雑多な燃料からの電力生産が進むことが期待できる。

しかしながら、実際に間接型燃料電池が実用的なデバイスとしての検討がされてこなかった大きな理由として、適切なレドックスメディエーターの候補が乏しいことのほかに、後述するように、アノライトとカソライトが徐々に混合する、クロスオーバーと呼ばれる問題が解決しないと実用が困難である

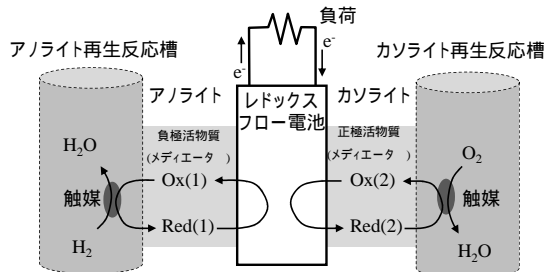


図 1. レドックスフロー電池と2つの電解液再生反応槽から成る「間接型燃料電池」の概念図

点にあると考えられる。

(2) レドックスフロー電池の状況

レドックスフロー電池とは、酸化還元(レドックス)種を溶解させた2種類の電解液を循環供給させながら充放電する二次電池であり、タンクの大きさで決まる蓄電容量と、セルの大きさで決まる出力規模を独立に設計できる利点を持ち、大規模蓄電に適した設備である。しかし、現在実用化研究が進んでいる鉄・クロム系やバナジウム系レドックスフロー電池においては、目的の酸化還元種が隔膜を拡散し、2つの電解液が徐々に混合してしまう問題(クロスオーバー)がある。本提案のシステムにおいても、この欠点があるとメディエーターの選択に限られ、エネルギーロスも大きくなるので、システムの実現に大きな障壁となる。

我々は、この問題への対策として、本研究を提案する時点において、新規なレドックスフロー電池構造を提案していた(文献)。この構造は、図2に示すように、直列に接続した2つのハーフセルから成り、気相(水素ガス)で溶液を隔離する。水素発生・水素酸化反応の可逆性は高いため、電圧ロスをほとんど増加させることなく電解液の混合を遮断できることが期待できる。

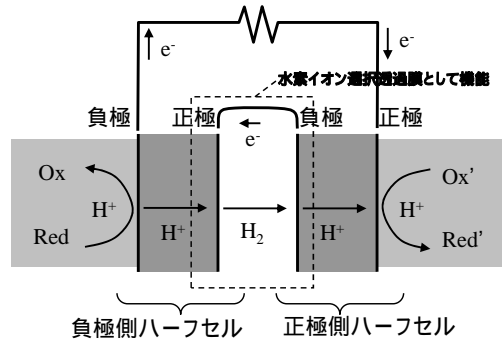


図 2. 気相水素によって溶液を隔離する形式のレドックスフローセルの模式図

(3) 適用すべき触媒の状況

本システムで用いる触媒は、電気化学反応ではなく化学反応に対するものであり、均一系触媒の使用も可能である。均一系の電子移動触媒の研究は多くなされているが、燃料酸化やエネルギー生産という観点から研究された例は少ない。一方、燃料電池の電極触媒では酸素還元触媒、燃料酸化触媒ともに非貴金属・省貴金属を目的に多くの研究がなされており、知見が蓄積されているが、電子伝導性を持つことが前提であり、電子伝導性の乏しいものは導電助剤と共に使用しても性能が発揮できなければ利用できなかった。従って、本研究で探索すべき、「燃料→負極メディエーター」、「正極メディエーター→酸素」の電子移動を媒介する、反応槽で使用可能な触媒

は、燃料電池電極触媒として使用できない、あるいは使用困難と判断された触媒も再検討する価値があるものと考えられた。

2. 研究の目的

従来型のレドックスフロー電池の問題点であるクロスオーバーを解決し、これを活用することで、蓄電も可能な分散型電源として、「負極電解液と正極電解液が混合しない新規レドックスフロー電池」・「放電後の負極電解液を燃料で還元再生する反応槽」・「放電後の正極電解液を酸素により酸化再生する反応槽」の3要素から成る「間接型燃料電池」システムのプロトタイプを構築し、運転可能であることを実証するとともに、そのシステムの優位性を示すためのキーとなる下記のいくつかの課題を解決することが目的である。

(1) 新型セルの実現

図2に示す新規提案型レドックスフロー電池を完成させ、蓄電デバイスとしての充放電運転が可能であることを示す。

(2) 負極側触媒の開発

水素、一酸化炭素、アルコール、糖類を対象に、負極側メディエーターに電子を渡す化学反応に対する非貴金属・省貴金属触媒を見出し、適用する。

(3) 正極側触媒の開発

正極側メディエーターから酸素に電子を渡す化学反応に対する非貴金属・省貴金属触媒を見だし、適用する。

(4) 間接型燃料電池の運転

上記(1)~(4)を組み合わせ、図1に相当する間接型燃料電池を完成させ、定常発電運転が可能であることを示す。

3. 研究の方法

(1) 新型セルの実現

本研究開始時点において、我々は「間接型燃料電池」の半分に相当する単一電解液と水素とから成るハーフセルを作製し、いくつかの電解液の酸化還元挙動を調べた蓄積があった。これは、PEFCのガス拡散電極技術と、レドックスフロー電池技術の結合によるものである。負極側レドックスメディエーター候補としては数種のキノン類を用い、正極側レドックスメディエーター候補としては鉄イオンを用い、充放電可能であることが分かっていた。これらの知見を踏まえ、2つのハ

ーフセルを結合した新規レドックスフロー電池を実際に作製する。結合部分(中央室)の水素ガス圧の管理など、定常運転に必要な課題を抽出・解決する。

(2) 負極側触媒の開発

負極電解液用再生触媒の探索として、分子触媒(水溶性金属錯体)を中心に、貴金属を使わないか、使用量を低減できる物質をターゲットに触媒探索を行なう。

(3) 正極側触媒の開発

正極電解液用再生触媒の探索として、これまで非貴金属系 PEFC 正極電極触媒として提案されてきた材料の再検討を中心に本システムへの適用を図る。

(4) 間接型燃料電池の運転

(1)で得られたノウハウを基に、(2)、(3)により検討した触媒を用いた反応槽と組み合わせ、定常直流発電運転を行い、電圧ロスの諸要因(濃度過電圧、メディエーターの電極反応の過電圧、水素発生・水素酸化に伴う過電圧、電解質膜イオン抵抗)を調べ、既存のレドックスフロー電池に対する優位性を示すためのプロトタイプとする。

4. 研究成果

(1) 新型セルの実現

アノライト室、水素室、カソライト室から成る3重構造のセルを設計し、負極ハーフセルの水素極と正極ハーフセルの水素極同士をショートさせ、2つのハーフセルを直列接続した状態で、理論通り充放電サイクルが可能であることを確認した。中央の水素室には水素を一定流量で供給したが、供給をほぼ停止し、自然拡散による散逸分のみ補給する運転であっても性能はほぼ同一であったため、

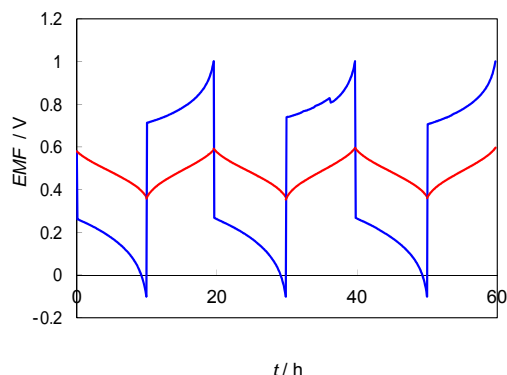


図3. 3重構造の新型セルでの充放電サイクル例。青線はセルの実電圧、赤線は開回路電圧を示す。電流密度 10 mA/cm^2 運転、上限電圧 1.0 V 、下限電圧 -0.1 V 。

当初危惧された、ガス拡散電極のフラッディングによる性能低下は実験した時間範囲内では特に考慮しなくてもよいことが分かった。アノライトとしてアントラキノン-2,6-ジスルホン酸の硫酸溶液、カソライトとして鉄イオンの硫酸溶液を用い、水素室の水素供給をほぼ停止して運転した場合の結果を図3に示す。ただしここで、3重セルに使用している水素極は通常のPEFC用ガス拡散電極であり、白金を用いている。従来技術のレドックスフロー電池に比べ、本研究での新型セルでは、水素発生反応および水素酸化反応が付加する分、その過電圧のロスが生じることになる。上記の充放電結果における全過電圧のうち、新型セル特有の水素過電圧の大きさを見積もるため、別途水素ポンプセルを作成し、その運転電圧を計測した。図4に示すように、白金を使用する通常の水素拡散電極を用いる限り、過電圧は大変小さく、本研究においてはその寄与分は無視可能であると結論した。なお、これらの電極は実用化にあたっては非白金化または省白金化する必要があるが、本研究ではこの点は対象外としている。

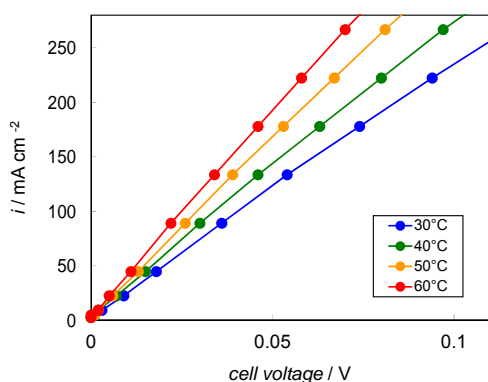


図4. 水素ポンプの過電圧

レドックスフロー電池の電極はエネルギーデバイスの電極としては厚さが大きく、過電圧を明らかにする解析方法として電気化学インピーダンス測定を用いる場合には伝送線モデルに基づく解釈が必要となるが、本研究で、伝送線モデルの理論を発展させ、界面の接触抵抗など境界条件が単純でない系に対する一般解を得た。

(2) 負極側触媒の開発

燃料酸化反応に関し、導電性のない粉体に担持した触媒でメディエーター還元反応を触媒させることができた。また、水素酸化反応を触媒する新規な水溶性の錯体で、高濃度のCO存在下でも機能するものを開発した。

(3) 正極側触媒の開発

酸素還元反応に関し、触媒反応と電極反応の見かけの活性化エネルギーを比較するた

め、触媒反応槽および電気化学セルの温度をそれぞれ変化させながら正極ハーフセルを運転し、定常的な間接型酸素還元反応電流への寄与を明らかにした。また、非白金触媒として、これまでPEFC酸素極の電極触媒として検討されてきた炭素系の触媒のひとつである炭化したヘモグロビン(文献)を用いたところ、メディエーターとして鉄イオンまたは12-モリブドリン酸を用いた場合、酸素による還元を有意な速度で触媒することが示された。

(4) 間接型燃料電池の運転

以上の結果を踏まえ、間接型燃料電池のプロトタイプを作製し、定常発電運転を行なった。アノライトとしてアントラキノン-2,6-ジスルホン酸の硫酸溶液を使用し、アノライト再生触媒として水素酸化のためのロジウムカルボニル錯体と一酸化炭素酸化のためのロジウムポルフィリン錯体を mM オーダーの濃度で溶解させ、カソライトとして12-モリブドリン酸の硫酸溶液を使用し、カソライト再生触媒として炭化したヘモグロビンを樹脂フィルム上に固定したものをを用いた。図5に、アノライト再生槽に2%の一酸化炭素を含む水素ガス、カソライト再生槽に酸素ガスを供給し、セル電圧を0.4Vに保持した場合の電流の変化を示す。この結果では、約10時間のオーダーで定電流発電に至っていることがわかる。

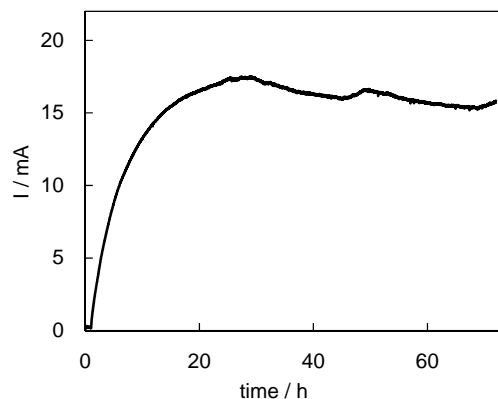


図5. 酸素供給から水素+一酸化炭素と酸素供給に切り替えた後の電流変化

このセルにおいては、アノライト再生にはなお貴金属(ロジウム)を使用しているが、金属ロジウムではなく錯体であり、溶解させて均一系触媒として用いており、また、極めて薄い濃度で機能していることから、省貴金属への道筋を示していると言える。また、カソライト再生は非白金を達成した。セル性能としては実用からは遠いレベルであるが、電極触媒でなく化学触媒を使うため、必要な活性が得られるだけの量を投入すればよいという「間接型燃料電池」のコンセプトが示されたものと考えられる。

<引用文献>

芦村進一ら、電気化学、31 (1963) 598.
Z. Siroma et al., J. Power Sources, 242
(2013) 106.
J. Maruyama et. al., Appl. Mater.
Interfaces, 3 (2011) 4837.

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1件)

Zyun Siroma, Naoko Fujiwara,
Shin-ichi Yamazaki, Masafumi Asahi,
Tsukasa Nagai, Tsutomu Ioroi,
Mathematical solutions of comprehensive
variations of a transmission-line model of
the theoretical impedance of porous
electrodes, Electrochimica Acta, 査読有,
Vol. 160, No. 1, 2015, pp. 313-322.
[DOI:10.1016/j.electacta.2015.02.065]

〔学会発表〕(計3件)

城間 純、レドックスフロー電池の応用と
しての間接型燃料電池、日本化学会第94春
季年会、名古屋大学(名古屋市) 依頼講演、
2014.3.28

城間 純、藤原 直子、山崎 眞一、朝日 将
史、永井 つかさ、五百蔵 勉、アノライトと
カソライトを水素で隔離したレドックスフ
ロー電池、電気化学会第82回大会、横浜国
立大学(横浜市) 2015.3.15

城間 純、丸山 純、山崎 眞一、五百蔵 勉、
脱貴金属を指向した間接型燃料電池の構築
に関する研究、第23回燃料電池シンポジウ
ム、タワーホール船堀(東京都)、2016.5.26-27

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

〔その他〕

特に無し

6. 研究組織

(1)研究代表者

城間 純 (SIROMA, Zyun)
産業技術総合研究所・電池技術研究部門・主
任研究員
研究者番号：00357245

(2)研究分担者

山崎 眞一 (YAMAZAKI, Shin-ichi)
産業技術総合研究所・電池技術研究部門・主
任研究員

研究者番号：80371087

(3)連携研究者

五百蔵 勉 (IOROI, Tsutomu)
産業技術総合研究所・電池技術研究部門・グ
ループ長

研究者番号：00356411