

平成 21 年 6 月 8 日現在

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2007～2008

課題番号：19710062

研究課題名（和文） バイオマス炭化物を燃料とする炭素駆動燃料電池の基礎研究

研究課題名（英文） Study on carbon-driven fuel cell for charcoals from biomass

研究代表者

望月 和博（MOCHIDZUKI KAZUHIRO）

東京大学・生産技術研究所・特任准教授

研究者番号：30372428

研究成果の概要：

本研究では、バイオマスの炭化物を燃料とする炭素駆動燃料電池開発の基礎研究として、電気化学的な燃焼に対応する炭化物の性質と電気化学酸化特性の関係を明らかにするとともに、200℃付近で作動するアルカリ型の燃料電池を想定し、特に陰極側（炭素極）での電気化学反応の挙動に着目し、炭素の消費速度、反応に関与した電気量と消費された炭素量の定量的な比較、反応後の炭素表面の状態など、装置・システム開発のための基礎となる工学的データをまとめた。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,200,000	0	2,200,000
2008年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	360,000	3,760,000

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： バイオマス、バイオエネルギー、炭素駆動燃料電池

## 1. 研究開始当初の背景

バイオマス燃料の利用形態としてバイオ水素、バイオガス（メタンガス）、バイオアルコール（エタノール）、バイオディーゼルが着目され、盛んに研究・開発が取り組まれている。一方、古来より用いられていたバイオマス燃料には木炭などの炭素（バイオマス由来の炭素＝バイオカーボン）があるが、現在は、その高度エネルギー利用についてはあまり注目されていない。しかし、バイオマスの

炭化は理論的には非常に効果的であることが示されており、エネルギーバランスを考慮した製造を適切に実施することで高効率な燃料化が可能である。バイオカーボンを利用する安定した分散型エネルギーシステムを構築するという着想は合理的であろう。なかでも、炭素燃料から高効率で直接電気エネルギーを取り出すことができる炭素駆動燃料電池は有望な技術である。燃料として供給される炭素は電解質中を移動する酸素と反応することで二酸化炭素へと電気化学的に燃

焼し、電流を発生する。炭素駆動燃料電池の研究の歴史は古く、1896年にはW. Jacquesによってアルカリ型の炭素駆動燃料電池が実証されている。当時の目的は石炭の利用であった。その後、石油燃料の使用が著しく広まったため、炭素駆動燃焼電池は大きな注目を集めることがなくなったが、1990年代以降、石油に代わる次世代エネルギーの開発が注目されるとともに、炭素駆動燃料電池が見直されてきている。2003年には米国のNational Energy Technology Laboratory主導で炭素駆動燃料電池のワークショップも開催されている。ただし、これまでの研究のほとんどは石炭の利用を念頭に置いたものである。石炭は導電性を持たず、そのままでは燃料電池での利用は困難なので改質が必要であることに加え、不純物の除去も重要な課題となっている。また、電気化学反応の基礎研究においては高価なグラファイトやカーボンブラックを試料としている研究も多い。これに対し、本研究で扱う木炭などのバイオカーボンは、もともと不純物が少なく、また、製造法によっては高い電気伝導度をもつ製品を得ることができ、燃料電池への利用が期待できる。

## 2. 研究の目的

間伐材や製材残材などをはじめとする各種未利用バイオマスを炭化して資源化を行う炭化物リサイクルは、炭化技術が確立されており導入も容易である。しかし得られた炭化物の市場が狭く、製品の有効利用が進んでいないのが現状であることから、その有効な用途としてバイオマス炭化物を燃料とする燃料電池に着目し、その利用についての検討を行った。本研究の最終的なゴールは、バイオマスから液体燃料のように扱うことができるカーボンスラリー燃料あるいはカートリッジ式の電極型カーボン燃料の製造と、それを扱う燃料電池の開発であり、炭素をエネルギー媒体とする新たな発想の地域分散型エネルギーシステムの創出への貢献を目指すものである。すなわち、再生可能資源であるバイオマスの炭化物をベースとする燃料を現在あるいは将来のニーズに即した利便性の高い形で提供・利用するための技術・システムを提案し、バイオマス炭化物燃料のクリーンかつ高効率利用といったバイオマスエネルギーの新しい形態での展開に向けた基礎研究である。

ここでは、バイオマス炭化物の電気化学的な燃焼に対応する種々の性質と電気化学反応の特性の関係を明らかにするとともに、実験室レベルでの燃料電池セルの構築に関する検討を進めることを目的とした。

## 3. 研究の方法

本研究では、バイオマス由来のカーボン燃料の特性に関する検討とその電気化学燃焼に関する検討から成り、実験室規模でのセルの開発および装置やシステムの開発指針となる工学的データの集積で構成される。

アルカリ水溶液中での炭素の電気化学酸化の挙動を調べるため、異なる構造の電極を持つセルを構成し、これらのセル中で炭素の電気化学酸化を行い、炭消費量、反応率と電気分解前後の表面積の測定、FTIRによる表面官能基の測定を行った。なお、実験に用いた炭化物は、製材残材である杉の背板を原料に、約1000の高温炭化を行う自燃式炭化炉にて得られた製品である(千葉県・東金木材センターより提供)。これを直径250 $\mu\text{m}$ に粉砕し、含まれる灰分を除去するために、アルカリ洗浄(3M KOH)を行った。洗浄前には12%程度が含まれていた灰分は、アルカリ洗浄によって3.6%にまで減少した。

また、具体的な燃料電池の設計のための工学的データを収集するため、固体炭素を燃料兼アノード(Fuel anode, consumable anode)、Niチューブ(空気入口)、Ni容器をカソード、アルカリ水溶液を電解質として用い、高温高圧条件下で測定を行うセルを試作した。種々の温度、圧力でその開回路電圧測定、サイクリックボルタンメトリー等の電気化学測定を行った。

## 4. 研究成果

電極表面で電子の授受が行なわれることを想定したセルを2種類(セル1、2)、炭素表面上で電子の授受が行なわれることを想定したセルを1種類(セル3)作製した。図1にその概略を示す。

これらのセルにおいて、炭素(バイオマス炭化物)の電気化学酸化挙動の測定を行った。セル1は、電極表面上で電子の授受が行われることを想定したセルである。セル2は、セル1と同様に電極表面での電子授受が行われると考えられるが、電極付近の炭素濃度高く、接触頻度が増している。セル3は、炭素自身が導電性を持つことに着目し、炭素自身をアノードした構成である。したがって、炭素表面にて電子の授受が行われると想定される。各セルの測定結果を比較すると、セル1および2においては、電気化学酸化による炭素の消費は非常に小さいものであったが、セル3では理論的に算出される炭素反応率と比べても合理的な炭素消費量が認められた。また、電気分解後に表面積などの方面積構造に著しい変化が確認された。また、FTIR測定では強度は弱いですが、電気分解後に1100~1200 $\text{cm}^{-1}$ 付近にピークが出現し、CO、OHなどの含酸

素官能基が生成の可能性が示唆された(図2)。これらの結果より、セル3では、炭素自体を電極としたことで、酸素ラジカルと炭素の反応の頻度が高くなったと考えられる。その結果表面の炭素が二酸化炭素として脱離する事による、細孔構造の発達や、表面への酸素の結合による表面官能基の形成が起こり、表面状態が変化したと考える。想定される炭素の酸化反応のモデルを図3に示す。これらのことより、アルカリ電解質中における炭素の電気化学酸化において、炭素自体を電極とするセル3の有効性が示された。

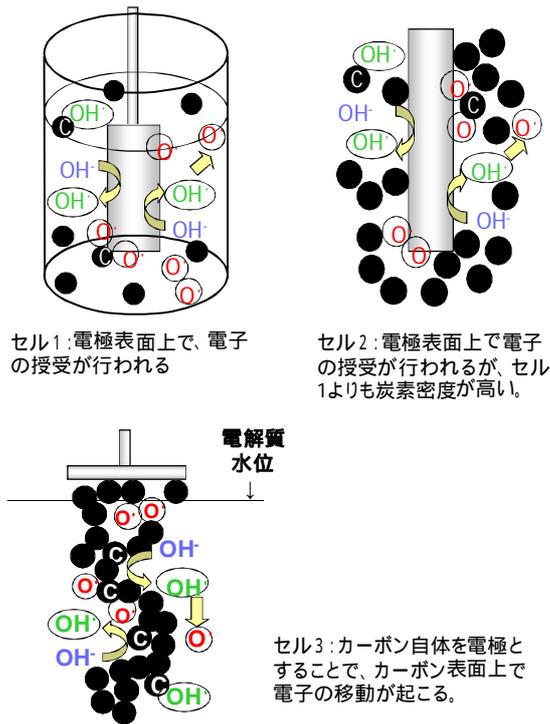


図1 電極構造の比較

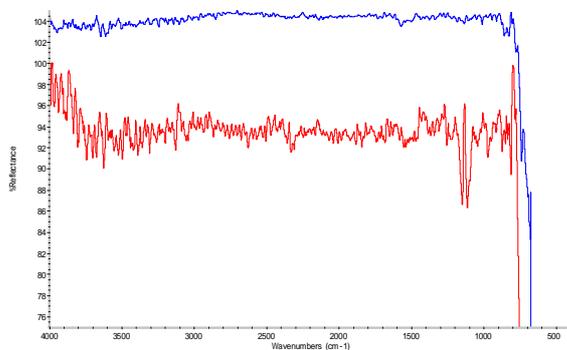


図2 FTIR スペクトルの比較(セル3)

anodeで起こる反応

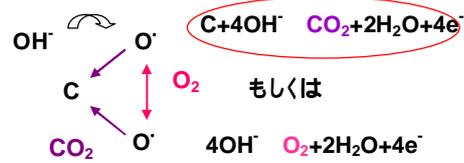


図3 アノード付近での炭素酸化モデル

上記の結果に基づき、炭化物燃料を取り扱うことが可能な電気化学セルの設計を行った。ここでは、200 付近で作動するアルカリ型の燃料電池を想定し、ステンレス製の压力容器内に電気化学セルを構築する方式とした。電気化学セル本体が電極あるいはカレントコレクターを兼ねる構造として、ニッケルを用いて作成した。電解質としては、飽和溶解度付近の濃度の水酸化カリウム水溶液を用い、種々の実験的検討を行った。製作したセルの概略を図4に示す。特に陰極側(炭素極)での電気化学反応の挙動に着目し、炭素の消費速度、反応に関与した電気量と消費された炭素量の定量的な比較、反応後の炭素表面の状態などを整理した。これらは、装置・システム開発のための基礎となる工学的データとしてまとめた。なお、炭素燃料電池における標準電位は1.022 V であるが、本構成では、100~230 の測定範囲において、0.3~0.6 V の開回路電圧(OCV)が得られた。なお、本研究の範囲においては、燃料電池として作動させるまでには至らなかったが、炭素の電気化学反応に関する挙動が整理された。また、副次的な成果として、電気化学酸化は例えば吸着材製造における炭化物の表面構造のモディフィケーション技術としても有望であることが示された。

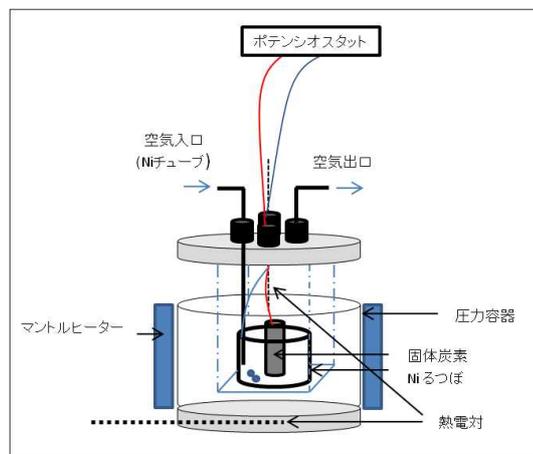


図4 压力容器内の電気化学セルの構成

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)

[学会発表](計 3件)

Azusa Okazaki, Kazuhiro Mochidzuki,  
Toshihiko Hiaki, "Electrochemical  
Modification of Surfaces of  
Carbonaceous Materials," 8th  
International Conference on Separation  
Science and Technology, DP-01, Nagano,  
Japan, Oct. 2008.

岡崎あづさ, 望月和博, 日秋俊彦, 「未利用バイオマスを燃料とした燃料電池に関する研究」環境科学会 2009 年会 北海道, 2009 年 9 月 (予定)

Azusa Okazaki, Toshihiko Hiaki,  
Kazuhiro Mochidzuki, "Carbon-Fueled  
Fuel Cell Using Charcoal From Unused  
Biomass," AIChE 2009 Annual Meeting,  
TN, USA, Nov. 2009 (to be presented).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

望月 和博 (MOCHIDZUKI KAZUHIRO)  
東京大学・生産技術研究所・特任准教授  
研究者番号: 30372428