

令和 3 年 6 月 8 日現在

機関番号：13301

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2018～2020

課題番号：18H01774

研究課題名（和文）液体供給形エネルギーデバイスの物質移動現象の解明

研究課題名（英文）Investigation of the mass transport phenomena in the energy device supplying the liquid fuel

研究代表者

辻口 拓也（Tsujiguchi, Takuya）

金沢大学・機械工学系・准教授

研究者番号：10510894

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,600,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、液体供給形エネルギーデバイスの多孔質電極内部における気液2相物質移動現象を解明し、当該分野（多孔質電極内部の気液2相物質移動現象）における学術基盤の樹立、および同デバイスの効率改善に向けた電極設計指針を提案することを目的として研究を行った。その結果、複雑な気液2相流が生じている直接ギ酸形燃料電池の多孔質電極内部での液体と気体の輸送現象を解明し、多孔質電極の設計指針を得ることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

液体供給形エネルギー機器は、直接ギ酸形燃料電池やフローバッテリー、水電解システムなど、新たなエネルギーを有効に活用するために非常に重要なデバイスである。気液2相流に加えて濃度勾配が存在する複雑な気液物質輸送現象を実験的に明らかにし、これらの機器の効率改善につながり、かつ汎用的に用いることができる電極設計指針を得ることに成功しており、今後のこれらの機器のさらなる効率改善に大きく寄与する成果である。

研究成果の概要（英文）：Two-phase mass transport phenomena occurring in the porous electrode of liquid-supplying energy device was clarified in order to establish the scientific base for this area and propose the designing concept which can improve the efficiency of the device. Liquid and gas transport phenomena in the direct formic acid fuel cell was successfully clarified and the designing concept which can improve the performance was also successfully obtained.

研究分野：化学工学

キーワード：多孔質電極 直接形燃料電池 気液2相流 物質輸送

## 1. 研究開始当初の背景

本研究は、直接形燃料電池 (DLFC) や固体高分子膜を使用する水電解装置 (PEMEC) などに使用される多孔質電極内部の物質移動現象を解明し、各効率改善に向けた電極の設計指針を得るものである。メタノール、ギ酸などの液体燃料を電極に直接供給する DLFC (メタノール形: DMFC, ギ酸形: DFAFC) や、PEMEC では図 1 に示すように液体燃料を多孔質電極に供給し、電極反応によって気体が生成する。そのため、触媒の周りに気体が滞留し反応物質が触媒との界面に接触せずに電極反応の進行を妨げている。例えば、PEMEC では生成気体の滞留などを含む物質移動に起因する過電圧 (損失) が全体の 3 割にもものぼる。さらに、大電流化した場合には気体の生成量が増加し、液体の消費量も増加する。また、燃料や溶存気体が電解質膜を透過することによって、生成気体の純度低下や、空気極での電気化学反応の阻害・電圧低下などの問題を引き起こす。したがって、各機器の高効率化には、多孔質電極内部の気液 2 相物質移動現象の解明と制御が必須である。

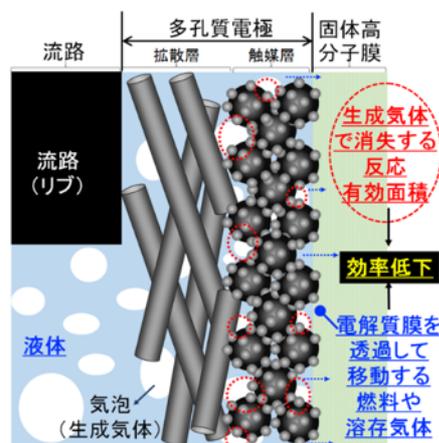


図 1 多孔質電極内部概念図

液体供給系エネルギーデバイス (LSED) の電極内部で最も重要な物質移動現象は 10-50  $\mu\text{m}$  程度の触媒層で生じる。触媒層を含む多孔質電極内部の物質移動に関しては、各機器の電流密度が小さく生成気体の影響が限定的であったことや、触媒層における物質移動状況を直接計測することが困難であることなどから、これまで議論の対象にならなかった。しかしながら近年、各機器の性能が著しく向上したため運転時の電流密度が増加し、物質移動に起因する過電圧の削減が求められるようになった。また、LSED には液体を供給し気体が生成するという移動現象の類似性があるにもかかわらず、物質移動現象を統一的に検討した事例はない。そのため、LSED の電極には気体 (水素・酸素) を供給し液体 (水) が生成する固体高分子形燃料電池

(PEFC) の電極が慣例的に用いられており、LSED の各機器で極めて限定的な電極設計指針 (例えば、空隙が大きな拡散層を用いると効率が上がる、親水性の高い拡散層を用いることで出力が上がったなど) が付与されているに過ぎない。従って、LSED のさらなる効率向上に向けては電極内部の物質移動現象を解明した上で、LSED に適した電極設計指針を提案することが必要である。

## 2. 研究の目的

上記の研究背景をふまえ本研究では、液体供給系エネルギーデバイス (DLFC・PEMEC など; 略称 LSED) の多孔質電極内部における気液 2 相物質移動現象を解明し、当該分野 (多孔質電極内部の気液 2 相物質移動現象) における学術基盤の樹立、および LSED の効率改善に向けた電極設計指針を提案することを目的として研究を行った。

## 3. 研究の方法

上記の目的を達成するために、可視化困難な多孔質電極内部の気・液の分布はどうなっているのか、またそれはどのように性能に影響を及ぼすのか、LSED 間に物質移動の相似性は存在するか、LSED に適した電極構造は何か (PEFC と同じ構造で良いのか) という学術的な問い・課題が存在する。本研究では、これらの問いを解決するために、多孔質電極内部で気液 2 相流が存在し、燃料濃度の低下による性能低下が著しいことが知られている DFAFC を代表的な LSED として選択し、下記の観点から研究を推進した。

- (1) 多様な多孔質電極の細孔特性を再現するための繊維状触媒の作製と発電特性の相関
  - (2) 拡散層内部の気液分布の可視化、異なる物性をもつ拡散層と発電特性の相関
  - (3) 多孔質層の物質輸送特性の定量化に向けた物質移動流束解析
  - (4) 気体生成のない系である  $\text{CO}_2$  電解デバイスとの物質移動・電極作製指針の類似性の検討
- 本報告書では、(1) - (3) で得られた成果を中心に報告する。

## 4. 研究成果

- (1) 多様な多孔質電極の細孔特性を再現するための繊維状触媒の作製と発電特性の相関 (Norraihanah et al., Appl. Sci., 9, 5542 等)
- 多孔質電極の空隙や細孔分布等を幅広く制御するために、一般的にカーボンブラック (CB: 炭素微粒子) に貴金属を担持した触媒を用いるが、より広範囲な触媒層の作製に向けて繊維状の触媒の作製に取り組んだ。繊維状担体の候補物質として、カーボンナノファイバー (CNF) が

あるが、CNFに単純にPdを担持した触媒はギ酸酸化活性が低く、電池を形成しての物質移動特性の評価には不相当であった。そこで、本研究では、静電紡糸法によりCNFを作製する際にCBを繊維内に包埋する手法を採用した。図2にCB(Vulcan XC-72)を包埋したCNFにPdを担持して作製した触媒(左)とCNFにPdを担持して作製した触媒(右)を示す。CBが包埋されているCNFでは節くれだった構造をしていることがわかる。この触媒のギ酸酸化活性はCNFに担持したものと比較して4倍に相当した。高活性を示した理由のひとつとして、CNFを作製する際にCBに熱処理を施すことで、CBの構造がされずにマイクロポア(2nm以下)が発達したことなどが明らかとなった。

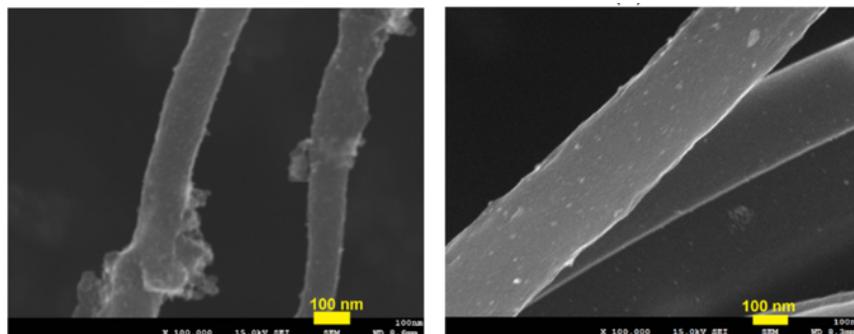


図2 CBを包埋したCNF触媒(左)とCNF触媒

また、この触媒を直接ギ酸形燃料電池として効果的に用いる方法について検討した。表1に作製した電池(膜電極接合体:MEA)の条件と最大出力を、図3には電極電位を示す。これは電解質膜(PEM)に転写法で形成した触媒層と、拡散層(GDL)に超音波スプレー法を用いて形成した触媒層を用いて2種類の触媒(繊維: Pd/VECNF, 粒子: Pd/C)を使って作製した電極である。Pd/VECNF触媒を拡散層に塗布し、Pd/Cを電解質膜側に用いたものをNo.1, Pd/Cを拡散層側に、Pd/VECNFを電解質膜側に用いたものをNo.2とした。また比較のため、Pd/VECNF触媒を電解質膜に全て転写して作製したMEAをconvとした。これより、拡散層に繊維状触媒、電解質膜に粒子状触媒を塗布したMEA(No.1)の出力密度が大きいことがわかる。また、Fig.1によりこの出力の差異はアノード電位の差異に起因することがわかる。特に高電流密度領域での電位差が著しいことから、アノード側の物質移動の状況に大きな差異が生じている様子が伺える。また、カソード側に注目すると、No.2のカソード開回路電位が低い様子も確認できる。拡散層上の触媒層は、拡散層に用いたカーボンクロスに空隙を埋めることなく形成される。一方で、転写法で形成された触媒層は下地の影響を受けずに空隙が小さい。そのため、No.1やNo.2はConv.に比べて物質移動速度が大きいものと考えられる。また、No.1とNo.2を比較すると、No.1では拡散層に形成された繊維触媒層に空隙が多く存在するため物質移動速度が大きく、アノード電位が低い。それに加え、電解質膜近傍には緻密な粒子触媒層が形成されているため、電解質膜に直接接触するギ酸が少ないためクロスオーバーが抑制され、カソード電位もNo.2と比べて大きくなったものと考えられる。

このことから、触媒層に形成される細孔によって発電特性が大きくかわることがわかり、GDL側、膜側それぞれにおいて求められる細孔特性が異なることが明らかとなった。また、拡散層細孔特性も物質輸送に非常に大きな影響を及ぼすことが明らかとなったため、次に拡散層内部の物質移動特性について検討した。

表1 作製したMEAの構成と最大出力密度

MEA	GDL	PEM	Max power density
No.1	Pd/VECNF	Pd/C	301 mW/cm <sup>2</sup>
No.2	Pd/C	Pd/VECNF	233 mW/cm <sup>2</sup>
Conv.	-	Pd/VECNF	207 mW/cm <sup>2</sup>

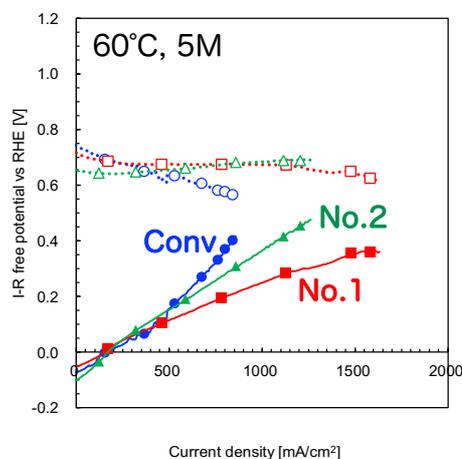


図3 作製した電極の電極電位

(2) 拡散層内部の気液分布の可視化, 異なる物性をもつ拡散層と発電特性の相関 (K. Watanabe, et al., J. Electrochem. Soc. 167 (2020) 134502. 等)

発電時の気液の分布を可視化するために X 線 CT を用いて発電時の気体の分布の可視化に取り組んだ。図 4 に拡散層へと用いた CP, CC の SEM 像とそれらを用いた際に異なる電流密度で観察した気体の体積分布の比較を示す。これを見ると、小さな細孔が比較的均等に分布している CP を用いた際に、高電流密度領域でリブ下に気体が多く滞留している様子が観測された。一方で、繊維-繊維間に存在する小さな細孔と繊維束-繊維束間に存在する大きな細孔で構成される CC では、高電流密度下においてもガスの滞留が少ない。また、ガスは大きな細孔の上部に滞留している様子が確認できた。このことから、電極の多孔体の細孔特性が電極内部の気体液体の分布に大きく影響を及ぼすことが明らかとなった。

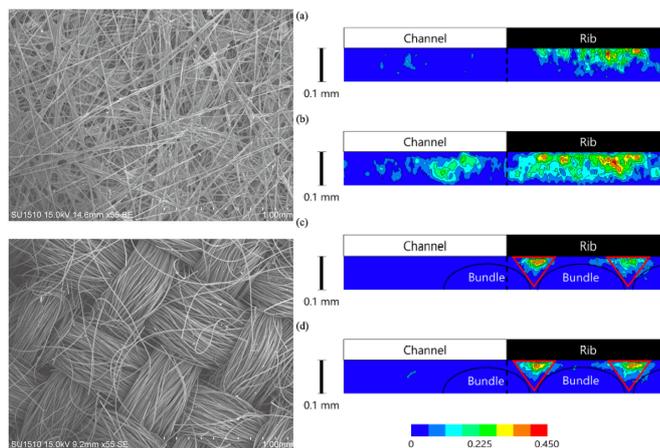


図 4 カーボンペーパー (CP; 左図上) とカーボクロス (CC; 左図下) の SEM 像と発電時の気体の分布 ((a) CP 10mA/cm², (b) CP 139 mA/cm², (c) CC 10 mA/cm², (d) CC 175 mA/cm²)

CP と CC では細孔特性 (細孔分布、空隙等) とともに、材質や濡れ性などにも差異があり、拡散層のいずれの物性が物質移動に影響を及ぼすかの特定には至らなかった。そこで、細孔特性のみ異なる拡散層を自作して、細孔分布や平均細孔径・空隙率などと物質輸送速度の相関について検討した。その結果、電流密度が小さい (ガスの生成が少ない) 領域では平均細孔径の増加に伴い物質輸送に起因する過電圧成分が増加した。これはガス生成が少ない領域では毛管力により液体が輸送されていることを意味する。一方、ガスの生成が多い領域では、細孔径の増加に伴い物質輸送に起因する過電圧成分が減少することが明らかとなった。これは、大きな細孔では毛管力の駆動力が小さいため、生成したガスが大きな細孔から抜けやすいためである。このことから、カーボクロスのように大きな細孔と小さな細孔が共存するような拡散層では、ガスと液体の輸送経路が別れるため物質輸送速度が向上することが明らかとなった。

(3) 多孔質層の物質輸送特性の定量化に向けた物質移動流束解析 (化学工学会第 86 年会)

上記の検討において、拡散層の細孔特性が物質輸送に大きく影響を及ぼすことが明らかになったため、細孔特性と輸送特性の定量的な議論を試みた。拡散層や触媒層の輸送特性を定量的に表現するため、評価セルに MEA を組み込み、ギ酸を流通し、カソード側で生成する CO<sub>2</sub> の濃度を計測することにより電解質膜を透過するギ酸の流束を算出した。この際、設定電流を 0 (非発電)、または 1-1.5 A として気泡の生成がある場合とない場合で測定を行った。なお、予備検討として、電解質膜および拡散層と電解質膜のみとかソード電極を接合することにより、非発電時のギ酸透過流束も算出した。このギ酸の透過流束を用いて、拡散層・電解質膜・触媒層のそれぞれの層で図 5 に示すような 1 次元拡散が生じると仮定し、各層の総括拡散係数を算出することにより多孔質体の物質輸送特性の定量化に取り組んだ。ここで、FM はギ酸透過流束を示し、Fc は燃料消費流束、FT は FM と Fc の和である全流束を示している。

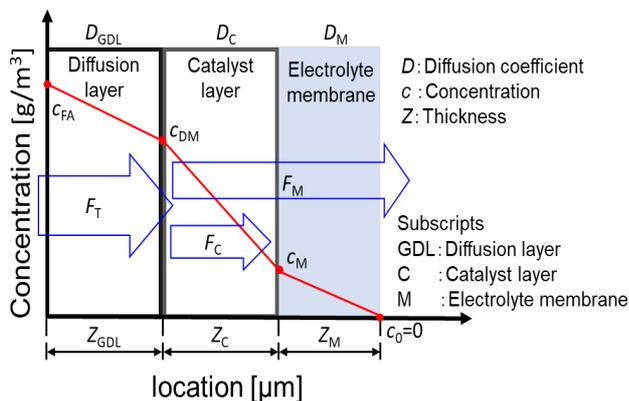


図 5 アノード電極内の 1 次拡散モデルの概念図

図 6 には結果の一例として、異なる触媒塗布量における総括拡散係数を示す。なお、これは液の輸送特性を調査するために、非発電時に得られた結果を示したものである。これを見ると、触媒塗布量が少ない場合に拡散係数が大きく、塗布量が増加すると拡散係数が低下する様子が見て取れる。これは、触媒層においても毛管力が輸送の主な駆動源となっていることを示唆するものである。触媒の塗布量が変化しても平均細孔径や細孔分布は大きく変化しない。従って、毛管力の大きさは塗布量が変化しても変化しないと考えられる。触媒塗布量が少ない場

合、触媒層の厚さが薄いため、毛管力によって液体が輸送されている部分が多い。一方で、触媒塗布量が増加し、触媒厚さが増加すると、毛管力によって液体が輸送されない部分が増加するため、触媒層全体の拡散係数が小さくなるものと考えられる。従って、液体（ギ酸）の輸送速度を上げるためには、毛管力が大きくなる比較的小さな細孔を増加させるのが好ましいと言える。

次に、気液 2 相流状態での輸送特性を調査した。図 7 にギ酸の全流束 ( $F_t$ ) におよぼす触媒塗布量の影響を示す。実線が非発電時、破線が発電時の全流束を示す。条件に関わらず、発電時では非発電時と比較して  $F_t$  は増加した。上述した拡散のみによるギ酸の移動を考慮すると発電時・非発電時で  $F_t$  は変化せず、発電時では燃料消費に伴い膜を透過する流束  $F_M$  が減少するはずである。これは、発電時における  $F_t$  の増加分は拡散以外の駆動力でギ酸が輸送されていることを示唆している。発電時には電極反応によって  $\text{CO}_2$  が生成し、それが電極を流れて流路へと排出される。この際、 $\text{CO}_2$  がギ酸で満たされている流路を流れて排出された場合、気体（気泡）による攪拌効果などにより液体のみを供給した場合と比較して輸送速度が増加したものと考えられる。つまり、 $F_t$  の増加分は発電時の  $\text{CO}_2$  排出によって生じたギ酸の対流輸送によるものと考えられる。

以上より、今回採用した手法により物質輸送特性が定量的に表現できることがわかった。また、液体の輸送には毛管力が支配的に作用していることから、空隙を維持しつつ小さな細孔の数を増やすことにより液体輸送速度が増加する一方で、気体の生成がある場合ではガスの排出経路を用意するほうが好ましく、この際に液体と気体が同一細孔内に存在すると、気泡による攪拌効果などで物質輸送速度が改善する可能性があることが示唆された。今後は触媒層の細孔分布と拡散係数の関係を明らかにし、その拡散係数を再現できる多孔質層の設計を行うことで物質輸送を最適化した多孔質層を設計する。

#### (4) 気体生成のない系である $\text{CO}_2$ 電解デバイスとの物質移動・電極作製指針の類似性の検討

気体生成のない系として、電解液に  $\text{CO}_2$  を溶存させて電気化学還元を行う系（液体供給・ガス生成なし）での検討をおこなった。まず、触媒層の細孔特性の制御にむけて従来、触媒 (Sn) の金属ナノ粒子が用いられていた同系に、新たに担持触媒 (Sn を酸化還元グラフェンに) に担持したものを作製した。この触媒は、従来よりも非常に低い過電圧で高いファラデー効率でギ酸を作製できることが明らかとなった。この要因として、酸化還元グラフェンが  $\text{CO}_2$  を吸着する能力が高く、酸化還元グラフェンから Sn に  $\text{CO}_2$  が多量に供給されるためであることを実験的に明らかにした。(Tsujiuchi, et al., ACS catalysis, 11, 3310)。この触媒を用いて、電解セルを作製し物質輸送特性を調査したところ、非発電時のギ酸燃料電池とほぼ同様の傾向が見られたことから、 $\text{CO}_2$  還元セルなどの系でも物質移動には類似性が成り立つものと考えられる。一方で、細孔特性よりも空隙率の影響が大きい可能性も示唆されており、触媒層や拡散層の細孔特性等との相関を今後も検討する必要がある。

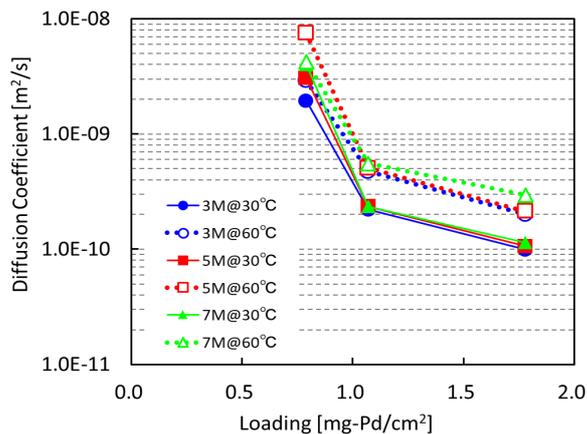


図 6 触媒塗布量が触媒層総括拡散係数におよぼす影響（非発電時）

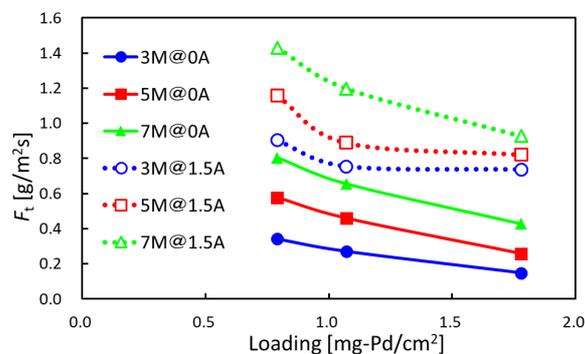


図 7 触媒塗布量がギ酸の全流束におよぼす影響

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Fahimah A L H, Takuya T, Yugo O and Akio K	4. 巻 54
2. 論文標題 Performance of Direct Formate Fuel Cell Using Non-Precious Metal Cathode Catalyst	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Chemical Engineering of Japan	6. 最初と最後の頁 1-7
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1252/jcej.20we104	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Tsujiuchi Takuya, Kawabe Yusuke, Jeong Samuel, Ohto Tatsuhiko, Kusunuri Suresh, Kuramochi Hirofumi, Takahashi Yasufumi, Nishiuchi Tomohiko, Masuda Hideki, Wakisaka Mitsuru, Hu Kailong, Elumalai Ganesan, Fujita Jun-ichi, Ito Yoshikazu	4. 巻 11
2. 論文標題 Acceleration of Electrochemical CO <sub>2</sub> Reduction to Formate at the Sn/Reduced Graphene Oxide Interface	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Catalysis	6. 最初と最後の頁 3310 ~ 3318
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acscatal.0c04887	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Watanabe Konosuke, Araki Takuto, Tsujiuchi Takuya, Inoue Gen	4. 巻 167
2. 論文標題 Influence of the Diffusion Media Structure for the Bubble Distribution in Direct Formic Acid Fuel Cells	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of The Electrochemical Society	6. 最初と最後の頁 134502 ~ 134502
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1149/1945-7111/abb565	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Norraihanah Mohamed Aslam, Takuya Tsujiuchi, Yugo Osaka, Akio Kodama	4. 巻 9
2. 論文標題 The Origins of the High Performance of Pd Catalysts Supported on Carbon Black-Embedded Carbon Nanofiber for Formic Acid Oxidation	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Applied Sciences	6. 最初と最後の頁 5542
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/app9245542	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Halim Fahimah, Abd Lah, Tsujiguchi Takuya, Osaka Yugo, Kodama Akio	4. 巻 43
2. 論文標題 Performance of direct formic acid fuel cell using transition metal-nitrogen-doped carbon nanotubes as cathode catalysts	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 INTERNATIONAL JOURNAL OF ENERGY RESEARCH	6. 最初と最後の頁 8070-8084
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/er.4802	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計11件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 6件)

1. 発表者名 辻口拓也、大坂侑吾、児玉昭雄
2. 発表標題 直接ギ酸形燃料電池の拡散層物性が発電特性に及ぼす影響
3. 学会等名 化学工学会第51回秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 辻口拓也、大坂侑吾、児玉昭雄
2. 発表標題 直接ギ酸形燃料電池の多孔質内部におけるギ酸輸送挙動の解明
3. 学会等名 化学工学会第86年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takuya Tsujiguchi, Yugo Osaka, Akio Kodama
2. 発表標題 Effect of the Pore Structure of the Gas Diffusion Electrode on the Power Generation and Mass Transport Properties of Direct Formic Acid Fuel Cell
3. 学会等名 PRIME202 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 N. M. Aslam, R. Mochizuki, T. Tsujiguchi, Y. Osaka, A. Kodama
2. 発表標題 Carbonization temperature effects on carbon black containing carbon nanofiber support on formic acid oxidation reaction activity
3. 学会等名 IMPRES2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 F. A. L. Halim, T. Tsujiguchi, Y. Osaka, A. Kodama
2. 発表標題 Study on iron-containing nitrogen-doped carbon nanotubes for the cathode catalyst of direct formic acid fuel cell
3. 学会等名 IMPRES2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 T. Tsujiguchi, N.M. Aslam, H. Ozawa, Y. Osaka, A. Kodama
2. 発表標題 Nanoparticle containing carbon nanofiber fabricated by electrospinning as promising support for direct formic acid fuel cell anode
3. 学会等名 Electrospinning for Energy conference 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 辻口拓也, 大坂侑吾, 児玉昭雄
2. 発表標題 繊維状触媒を用いた直接ギ酸形燃料電池の電極設計指針
3. 学会等名 化学工学会第50回秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 望月亮太 辻口拓也 大坂侑吾 児玉昭雄
2. 発表標題 直接形燃料電池に適した拡散層構造の検討
3. 学会等名 化学工学会第50回秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 田口浩輔 辻口拓也 大坂侑吾 児玉昭雄
2. 発表標題 Sn担持触媒を用いた際の経時的CO <sub>2</sub> 電気化学還元挙動
3. 学会等名 化学工学会第50回秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 N. M. Aslam T. Tsujiguchi, Y. Osaka A. Kodama
2. 発表標題 Effect of the carbonization temperature of carbon black containing carbon nanofiber support on formic acid oxidation reaction activity
3. 学会等名 6th International Conference on Nuclear and Renewable Energy Resources (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 F. A. L. Halim T. Tsujiguchi, Y. Osaka A. Kodama
2. 発表標題 Study on formic acid tolerance of transition metal-containing nitrogen doped carbon nanotubes for the cathode of direct formic acid fuel cell
3. 学会等名 6th International Conference on Nuclear and Renewable Energy Resources (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------