

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 9 月 17 日現在

機関番号：32503

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2011～2014

課題番号：23560207

研究課題名(和文) 層流燃料電池のマイクロ流路内反応性混相流の計測

研究課題名(英文) Measurements of Reactive Multi-Phase Flow in Micro Channel of Laminar Flow-Based Fuel Cell

研究代表者

江尻 英治 (Ejiri, Eiji)

千葉工業大学・工学部・教授

研究者番号：40333017

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：電解質膜を使用しない層流燃料電池について、燃料としてメタノールを使用した簡単なモデル実験を行い、その基本性能を明らかにした。その結果、燃料と酸化剤の区分化は必須条件であり、溶液のイオン伝導率が重要であること、高い運転温度と酸化剤濃度において発電性能が向上することがわかった。さらに、燃料よりも酸化剤の方が発電性能に及ぼす影響度が高いこと、電極の長さや電極間距離を短縮すると発電性能が向上することなどの知見が得られた。

研究成果の概要(英文)：The basic performance of the laminar flow-based fuel cell, which did not employ the electrolyte membrane, was investigated in simple model experiments using methanol as a fuel. The results showed that partitioning of fuel and oxidant was an essential requisition and that the ion conductivity of the solution was important and that high temperature and high oxidant concentration improved the fuel cell performance. The results also showed that the fuel cell performance was more sensitive to oxidant than to fuel and that a shorter gap between the electrodes and a shorter electrode streamwise length improved the fuel cell performance.

研究分野：流体工学

キーワード：燃料電池 層流 電気化学反応 メタノール I-V試験 流れの可視化

1. 研究開始当初の背景

近年、人口の増加や産業の発展にともない、世界規模でエネルギーの需要が増大している。その一方で現在の主なエネルギー資源である石油や石炭などの化石燃料は有限であり、近い将来枯渇すると言われている。また、化石燃料を利用することで発生する大気汚染や地球温暖化などの環境問題が深刻化している。

これらの課題を解決する次世代のエネルギー源として期待されているのが燃料電池である。そのなかで携帯電話やノートパソコンなどのモバイル機器用マイクロ燃料電池として、固体高分子型燃料電池 (PFFC) と直接メタノール型燃料電池 (DMFC) の研究が盛んに行われている。

しかし、PFFC や DMFC は電解質膜を使用するため、ドライアウトやフラッドの発生といった膜特有の問題を抱えている。本研究はこれらの問題を解決するものとして、層流の拡散が少ないという性質を利用し、膜を使わずに燃料と酸化剤の区別化を行う層流燃料電池 (LFFC) に着目したものである。

2. 研究の目的

LFFC の研究はまだ緒に就いたばかりであり、その発電性能は実用化にほど遠い。したがって、その性能向上には電気化学と流体力学に関連した基礎的な知見を積み上げていくことが必要である。ここでは LFFC を対象に、内部流れの可視化、I-V (電流-電圧特性) 試験を中心とした実験を行い、燃料濃度、触媒反応面積、運転温度などのパラメータが発電性能に及ぼす影響を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) 実験装置および方法

図 1 は LFFC の発電原理を示したものである。燃料と酸化剤を層流状態で流すことで区別化を行い、その界面でプロトンの伝達を行う。本研究では燃料に比較的に取り扱いが容易で一般的なメタノールを用い、酸化剤には過酸化水素と大気中の酸素を用いる。また、支持電解質として燃料、酸化剤双方に硫酸を添加している⁽²⁾。そのため、実験装置として、酸化剤に過酸化水素を使用する密閉型と、空気を使用する大気開放型との 2 種類を製作した。また、燃料のメタノールを比較的低温で使用するため、アノード側に Pt/Ru 触媒、カソード側に Pt 触媒を用いた。

図 2 は I-V 試験の実験システムを示したものである。シリンジポンプを用いて燃料と酸化剤を一定流量で LFFC 本体に供給し、使用後の廃液はタンクに回収する。LFFC には電子負荷装置を用いて負荷をかけ、発生した電圧と電流をデータロガーで測定し、PC に記録する。室温以外の温度で実験する場合は、LFFC 本体を恒温槽に入れて実験を行う。

図 3 に LFFC の構造概略を示す。各実験において適時、電極長さ x 、電極間距離 w を変

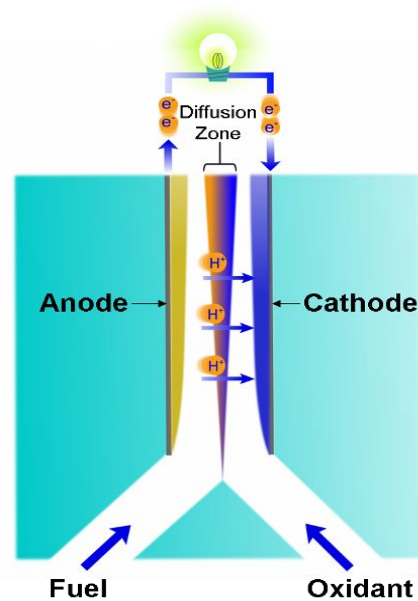


図 1 LFFC の発電原理

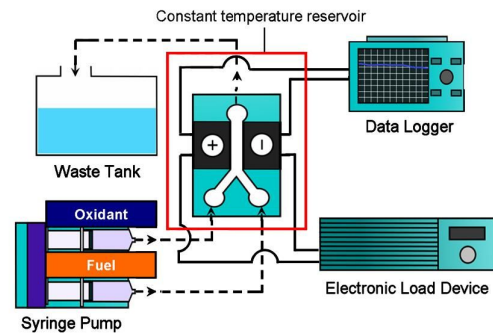


図 2 実験システム図

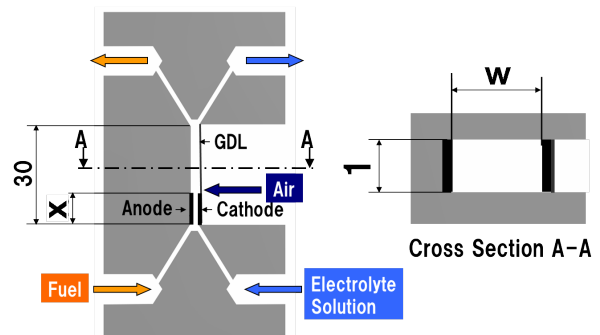


図 3 実験に用いた LFFC の構造概略

化させる

(2) 実験条件

酸化剤濃度

酸化剤濃度 C_0 の違いによる性能比較を行うため、酸化剤に過酸化水素を用いるものと、酸化剤に大気中の酸素を用いる大気開放型の LFFC とで I-V 試験を行う。

(流量: 0.3mL/min)

燃料濃度

DMFC においてはメタノール濃度 C_f が 1M で最高性能となることがわかっている⁽³⁾が、LFFC での最適値を調査するため、 C_f を 1M, 2M, 5M と変化させて I-V 試験を行う。

(流量: 0.3mL/min)

運転温度

運転温度が燃料電池の性能に及ぼす影響を調査するため、運転温度を 25, 50, 60, 70 と変化させて実験を行う。

(流量: 0.3mL/min)

電極長さ

電極の流れ方向の長さ x が燃料電池性能に及ぼす影響を調査するため、 x を 5mm, 10mm, 15mm, 25mm と変化させて実験を行う。

(流量: 0.3mL/min)

電極間距離

電極間の距離 w が燃料電池性能に及ぼす影響を調査するため、 w を 1mm, 2mm, 10mm, 20mm と変化させて I-V 試験を行う。

(流速: 1.7mm/s)

4. 研究成果

(1) 実験結果

酸化剤濃度

図4は酸化剤として H_2O_2 (濃度 C_0) を使った場合と大気中の酸素を使用した場合とで I-V 特性を比較したものである。この図から、酸化剤に H_2O_2 を用いた場合、濃度が高くなるほど電流密度が伸び、燃料電池性能が向上していることが分かる。これは、 H_2O_2 の濃度が濃くなることによって、触媒と反応して生成する酸素の量が増え、カソード側での酸化反応速度が向上したためであると考えられる。また、酸化剤として大気中の酸素を用いた場合は、 H_2O_2 を酸化剤として用いた場合よりも大幅に性能が向上していることが分かる。これは大気開放にすることにより、大幅にカソードに供給できる酸素の量が増えたことに起因すると考えられる。このことから、カソード側の酸素の量、すなわち酸化反応速度が燃料電池性能に大きな影響を与えていると考えられる。

燃料濃度

図5は燃料であるメタノールの濃度 C_f を変化させた場合の I-V 特性を比較したものである。通常、DMFC ではメタノール濃度が 1.0M で最高性能となることがわかっている⁽²⁾。しかし、図5より、LFFC ではメタノール濃度を高くするほど、電流密度と出力密度がともに伸びていることがわかる。この原因として次のようなことが考えられる。DMFC において、メタノール濃度が 1.0M を超えると、燃料のクロスオーバーが生じるが、これは固体高分子膜を使用していることに起因している。一方、LFFC では固体高分子膜を用いないため、燃料クロスオーバーが大幅に低減し、高濃度のメタノール溶液も使用することができる。

しかしながら、濃度が 1.0M から 2.0M にかけての性能向上と比べ、2.0M から 5.0M にかけての性能向上は小さい。この原因の一つとして、供給される空気量が一定であるため、燃料を十分に酸化できていないことが考えられる。また、LFFC においても、完全に燃料クロスオーバーを防ぐことができず、メタノール溶液を高濃度にするすることでアノード流とカソード流の濃度差が広がり、その境界で拡散が起こることも原因の一つであるかも知れない。

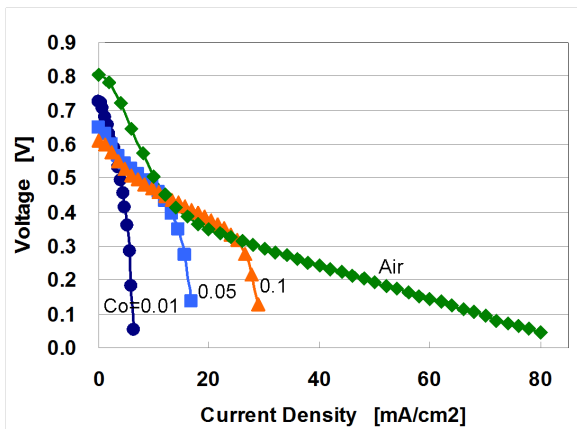


図4 I-V 特性 (酸化剤濃度変化)

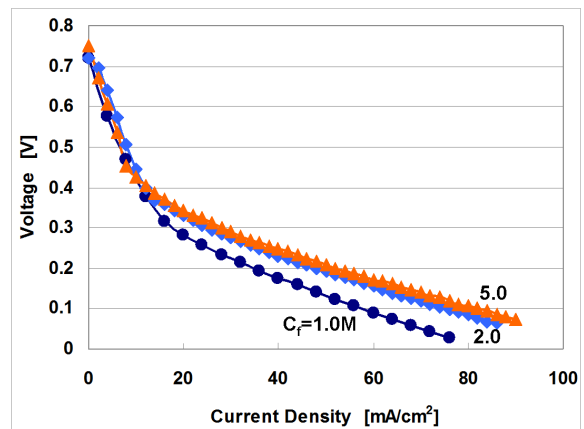


図5 I-V 特性 (燃料濃度変化)

運転温度

図6は運転温度を変化させた場合の I-V 特性を比較したものである。この図から運転温度を高くするほど電流密度が大きく伸びていることが分かる。これは、高温になることで化学反応速度が速まったことにより、活性化損失が低減されていることに起因すると考えられる。また、運転温度を上げることで、活性化損失の低減の他に、オーム損失も大幅に低減されていることがわかる。これは、硫酸のもつ、高温になるほど導電率が向上するという性質に起因すると考えられる。つまり、高温になることで溶液のイオン伝導率が向上したと予想される。

電極長さ

図7 (a)および図7 (b)は、電極長さ x を変化させた場合の I-V 特性および I-W 特性を比較したものである。これらの図から電極の長さを短くするほど電流密度と出力密度がともに伸びていることがわかる。図7 (b)において、電極長さ 20mm では最高出力が $6.9\text{mW}/\text{cm}^2$ となるのに対し、電極長さ 5mm では最高出力密度が $11.2\text{mW}/\text{cm}^2$ となる。これらを比較すると、電極長さを4分の1にすることで発電性能が約 1.6 倍向上したことになる。これは、燃料及び酸化剤濃度が流路入り口から出口に向かって減少することが大きく関係しており、電極が短いほど入り口から出口までの燃料及び酸化剤濃度の減少を小さくすることができると思われる。

さらに、LFFC はその特性上、液体燃料を使用する必要があるため、流体の拡散の影響が大きいと考えられる。燃料が LFFC に供給されると、触媒層によって分解され、流路後半になるにつれ濃度が低下する。しかし、実際には、供給された燃料が全体的に反応するのではなく、燃料消費のほとんどが触媒表面（壁面）の影響を受ける境界層である「枯渇帯」(図1における Depletion Zone) と呼ばれる領域で起こっていると考えられる。つまり、触媒表面では下流に行けば行くほど消費されて薄くなった燃料が供給されていると考えられる。

電極間距離

図8 は電極間距離 w を変化させた場合の I-V 特性を比較したものである。この図より電極間距離（流路幅）を大きくするほど、電流密度と出力密度がともに低下していることがわかる。これは、電極間の距離が離れることで、プロトンがアノードからカソードまで移動するのにより多くの時間を要するためだと考えられる。また、オーム損失の領域で大きな性能差が生じている。したがって、オーム損失を低減するためには、電極間距離を小さくすることが望ましいと考えられる。

(2)結論

本研究の結果から、LFFC の発電性能向上に繋がる要件として以下のようなものが挙げられる。

燃料電池の発電性能は、燃料濃度よりも酸化剤濃度、つまり、アノードよりもカソードでの反応に大きく作用されるため、より多くの酸素をカソードに供給することが発電性能向上に繋がると考えられる。

電極の長さは流れ方向に対して長くなると、燃料の濃度や拡散の影響を受け性能は低下する。そのため出来る限り電極長さは短くしたほうが効率的な発電ができる。

運転温度を高くすることで化学反応を促進し活性化損失を低減する事ができる。実用

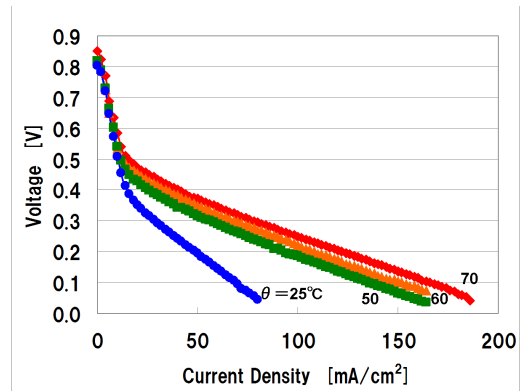


図6 I-V 特性（運転温度変化）

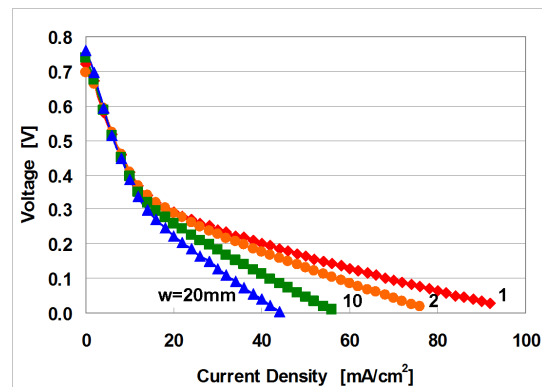


図7 (a) I-V 特性（電極長さ変化）

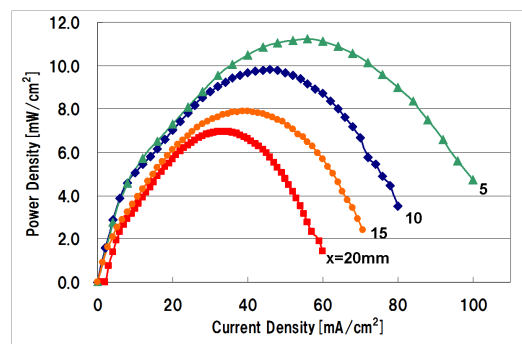


図7(b) I-W 特性（電極長さ変化）

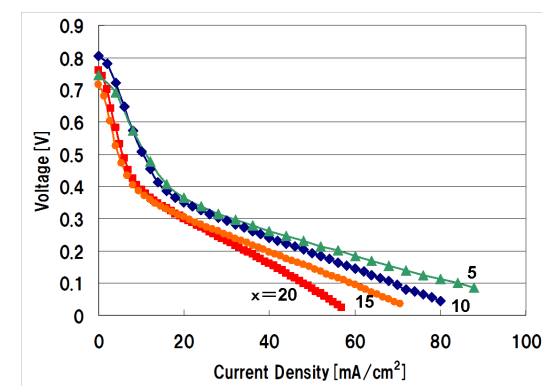


図8 I-V 特性（電極間距離変化）

上の出力で使用する場合には、作動温度は本研究におけるそれよりも高くなると考えられるので、LFFCのさらなる性能向上が期待できる。

電極間距離が近くなるにつれてプロントンの移動距離が短くなり、大幅にオーム損失が低減され性能向上に繋がると考えられる。

本研究により LFFC の発電性能向上に寄与する要素が突き止められ、今後の開発の礎を築くことができたと考えられる。今後の課題としては、インピーダンスによる内部抵抗調査や、触媒面積を増やしつつ更なる発電量が増加する流路形状を検討していく必要がある。それらの課題を解決することで LFFC がさらに実用化に近づくと考えられる。

<引用文献>

R. Ferrigno, A. D. Stroock, T. D. Clark, M. Mayer, G. M. Whitesides, Membraneless vanadium redox fuel cell using laminar flow, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 124, No. 44, 2002, 12930-12931

I. Sprague, P. Dutta, S. Ha, Flow rate effect on methanol electro-oxidation in a microfluidic laminar flow system, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, Vol. 13, 2010, 305-313

J. Larminie, A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained, Second Edition*, John Wiley & Sons, 2003, 2-20

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計2件)

江尻英治, 層流燃料電池のマイクロ流路内反応性混相流の計測, 千葉工業大学プロジェクト研究年報, 査読なし, 2014, 82-83, http://www.it-chiba.ac.jp/files/chiba_institute_of_technology_project_2014_02/index.html

窪田頌太郎, 江尻英治, 層流燃料電池のI-V特性評価及び内部流れの可視化, 日本機械学会年次大会講演論文集, 査読なし, 2013, J061042(CD-ROM)

[学会発表](計2件)

E. Ejiri and S. Kubota, Experimental Study on Performance Improvement of Laminar Flow-Based Fuel Cell, Electrochemical Society, ECS and SMEQ Joint International Meeting, 2014.10.7, Cancun (Mexico)

窪田頌太郎, 江尻英治, 層流燃料電池のI-V特性評価及び内部流れの可視化, 日本機械学会年次大会, 2013年9月10日, 岡山大学(岡

山県・岡山市)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

江尻 英治 (EJIRI, Eiji)
千葉工業大学・工学部・教授
研究者番号: 40333017