

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 6 日現在

機関番号：82706

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2012～2016

課題番号：24360367

研究課題名(和文) 深海高圧環境適応型液体燃料電池システムの研究

研究課題名(英文) Research and Development of Fuel Cell System Using Liquid Fuel

研究代表者

百留 忠洋 (HYAKUDOME, Tadahiro)

国立研究開発法人海洋研究開発機構・海洋工学センター・グループリーダー代理

研究者番号：90359133

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究開発では、燃料および酸化剤を液体であるダイレクトメタノール形燃料電池を用い、深海の高圧力環境にシステム暴露させ、耐圧容器を用いずシステムの軽量化を図り、深海用電源としての可能性を調査した。

その結果、メタノールと過酸化水素水を使用した深海均圧型液体燃料電池システムについて、システム全体を液体で満たすことにより、圧縮率を小さくすることで深海の海水圧に曝露しても燃料電池が発電できることを確認した。また圧力を加えることで発電性能が向上することも確認できた。さらに温度により発電性能が影響されることも確認した。本研究により液体燃料電池の海洋利用への可能性を見出した。

研究成果の概要(英文)：I measured temperature dependence fuel cell using methanol and formic acid for fuel and hydrogen peroxide for oxidant. As a result of test, using formic acid for fuel was half output of using methanol. There is less temperature dependence the case of using formic acid than using methanol. The running temperature was 40, 60, 80 degree Celsius at the test. The output of the fuel cell changed by supply flow quantity of the hydrogen peroxide. On the other hand, I made new fuel cell unit. The fuel cell was enclosure form. We plan to do its generation performance test in a high pressure chamber in 2015. We tested its generation performance of it in the air in 2014. The electrode surface area is 10 x 10 square centimeter. As a result of test, the output of the fuel cell was 0.86V with current-voltage characteristics in OCV. The running temperature was 23 degree Celsius. Fuel was formic acid, oxidant was hydrogen peroxide. Maximum output was 700mW.

研究分野：海洋工学

キーワード：液体燃料電池 海中機器 深海圧力環境

1. 研究開始当初の背景

海洋において、海底地震の発生予測及び解析研究、海底資源探査等の海洋地質学の研究、地球温暖化の原因究明等の地球海洋環境問題に関する研究、海洋生態学の研究等さまざまな研究分野がある。これらの研究では、研究のために必要となる海洋データの取得範囲が広大である上に、長期間にわたる定期的・継続的な調査・観測が必要である。このため効率良く海洋調査ができるよう無人の観測システム（無人探査機、観測ブイ、海底ステーション等）が多く開発され上記の研究に必要な海洋データ収集に資してきた。このなかで動力源を内包する海中探査機や海中観測機器は、その稼働時間や能力が動力源の容量に頼ることになる。海中で使用する機器の動力源としては、1次電池や2次電池が主流である。しかしながら、調査範囲の広さや調査期間の長期化の要望は多く、蓄電池に替わる高効率な動力源の開発が常に課題となっている。この課題に対する一つの方法として、海洋研究開発機構では燃料電池を候補として開発を行ってきた。数ある燃料電池のなかで、陸上でも車や携帯電話等の移動型用として開発が盛んに行われている固体高分子形燃料電池を採用した。海中で使用するためシステム全体を閉鎖式として、無人探査機の動力源として2003年から2005年にかけて検証実験を行い実用可能であることを示した（「Advanced Technologies for Cruising AUV URASHIMA」他）。しかし、この際に使用した燃料および酸化剤はそれぞれ、水素ガスおよび酸素ガスであり、水素ガスは水素吸蔵合金に貯蔵、酸素ガスは酸素ガスタンクに高圧ガスとして貯蔵していたため、高圧ガス保安法に従う必要があった。また、ガスを使用していたため燃料電池システム全体を海水と深海の環境圧から保護するために頑強な（重量のある）容器の中に格納する必要があり、システム全体の重量が重くなるデメリットが生じていた。システムを格納する容器だけの重量で、陸上で使用する燃料電池システムと同等かそれ以上の重量を要する。

この課題を解決するために、燃料をメタノール、酸化剤を過酸化水素水とする、ダイレクトメタノール型燃料電池を使用して、燃料電池システム系内を液体で満たすことで、深海の高圧力環境と均等な圧力に耐えることが可能な深海高圧環境適応型液体燃料電池システムを研究する着想に至った。このシステムを実現することによりシステム全体の重量を軽減し、水中動力源として使用範囲（探査機だけでなく他の深海機器への適用）が広がることを期待できる。

国内外の動向として、ダイレクトメタノール型燃料電池に酸化剤として過酸化水素水を使用する研究について調査した。その結果、陸上用として使用する場合、基本的には酸化剤として空気を使用する場合がほとんどであり、過酸化水素水を用いるのは宇宙や海洋

の特殊用途として考えられている。国内では過酸化水素水を燃料電池で反応させる前に改質させて酸素を取り出し、その酸素を発電セルに供給するという手法であった。また海外では、過酸化水素水を直接発電セルに供給して反応させる手法が数件ある（参考文献：“H₂O₂-Based Fuel Cells for Space Power Systems”, Nie Luo et.al. 他）が燃料としてメタノールを使用する例はない。さらに、宇宙用として研究されているが、海洋用として報告された例もない。本提案手法がこれらの手法と異なる点は、①深海用として高圧力環境下に曝すことが可能なシステム、②閉鎖式として反応水や未反応液を外界へ排出しないことにある。②に関して、無人探査機用の閉鎖式燃料電池システムの開発で得られた知見として、外界に反応水や未反応ガス、不純物を排出できない系では、まったく異なる設計思想が必要になる。

2. 研究の目的

本研究は、深海の高圧力環境に曝すことが可能な液体燃料電池システムについて、環境下実験、性能評価等を行い水中動力システムとして構築することを目的とする。

この研究の成果を、海洋における海底地震研究や海底資源探査等のために必要なデータを採取する、海中探査機や海底観測ステーション用の水中動力システムとして役立てることで、我が国の安全と資源確保に資する。

3. 研究の方法

研究の初年度は、本研究の根幹となる閉鎖環境燃料電池システムの設計と、高圧環境下発電評価試験装置の設計・製作を行った。2年度目は、環境適応型燃料電池システムの発電試験を実施し、数種類の燃料電池の形態に対して様々な特性を評価した。3年度目は、燃料電池システムの性能を最大限引き出すためのパラメータ解析を行い、発電効率の向上を図った。最終年度は、実際の使用状態を想定した複数燃料電池セルによる発電評価試験をして、研究を纏めた。また、研究を効率的に遂行するため、定期的に学会や研究会に参加し、現状の情報収集および有識者との意見交換を行い、適宜最適な方法を取り入れた。

4. 研究成果

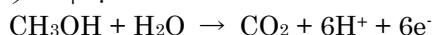
(1) 液体燃料電池システム

海中機器用電源の使用環境は、海水と水圧であり、特に水圧は水深が増すに従い大きくなる。このような環境で電源を使用する際には、水密処理して水圧に曝す均等圧力方式と、外圧と内圧の圧力差に耐える頑丈な容器に密封し大気圧環境下として使用する耐圧容器方式の2通りの方法がある。これまで当機構で開発してきた固体高分子形燃料電池システムは水素ガスと酸素ガスを使用しているため後者の耐圧容器方式を採用している。

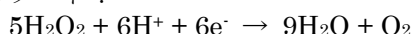
この耐圧容器方式は深海においても大気圧環境下と同じようにシステムを作動させることができる利点がある反面、システム全体を容器に内包する必要があるために大規模になる難点もあった。燃料および酸化剤にガスを使用している状態では、深海の高圧により気体は圧縮されてしまい循環できなくなる。そこでメタノールを液体のまま使用して発電できるダイレクトメタノール形燃料電池に着目し、酸素極側へ過酸化水素水を使用することで燃料電池システム系統内を圧縮率の小さな液体を満たすことでシステム全体を圧力環境に曝すことで規模の縮小を図った。

過酸化水素水を使用したダイレクトメタノール形燃料電池の反応は、

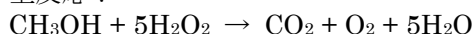
アノード：



カソード：



全反応：



であると考えられる。燃料極では二酸化炭素が、酸化極では酸素と水が生成される。

ダイレクトメタノール形燃料電池の起電力は、メタノール酸化反応の自由エネルギー変化が -698.2kJmol^{-1} で、6 個の電子が反応するため、

$$E = -\Delta G / zF = 6.982 \times 10^5 [\text{J mol}^{-1}] / (6 \times 96485 [\text{C mol}^{-1}]) = 1.21 [\text{V}]$$

と計算される。

(2) 閉鎖加圧環境試験装置

まず構築する均圧閉鎖環境式の燃料電池システムに対して、高圧環境を実現して燃料電池を発電させるための評価試験装置を製作した。この装置は、燃料電池発電部、燃料および酸化剤等のシステム全体を加圧する必要がある。システム全体を同一の試験装置（内圧容器）に格納するには、規模が大きくなり操作性を欠く上に、加圧中のシステムの状態を目視により把握することも困難になる。これらを考慮して、システムの規模を小さくするため、燃料および酸化剤の供給部・生成物貯蔵部、燃料電池発電および周辺機器部と機能別にモジュール化し、それぞれに加圧環境を実現するための内圧容器に格納し、各モジュール容器を配管で接続し、システム全体を一様にまた個別に加圧できる構造とした。Fig. 1 に概念図を示す。また Fig. 2 に評価試験装置を示す。閉鎖加圧環境試験装置は、燃料電池発電部モジュール、燃料供給・生成物貯蔵モジュール、酸化剤供給・生成物貯蔵モジュール、循環ポンプ、加圧用不活性ガスで構成している。発電部モジュールは透明蓋により内部が目視できるようになっている。加圧用ガスを系統内に充填することで、最大 7 気圧までシステム全体を加圧可能である。

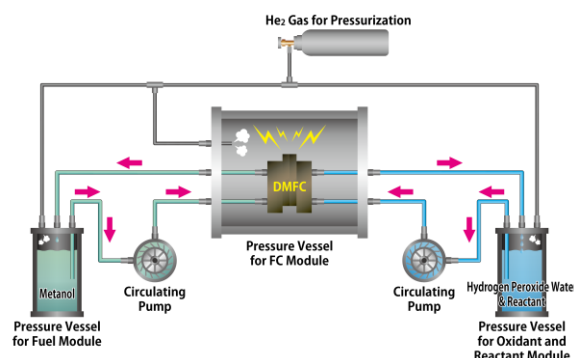


Fig.1 Concept of Evaluation System with Pressurization Function



Fig.2 Evaluation System with Pressurization Function

(3) 発電実験結果

実験の燃料電池システムはダイレクトメタノール形準抛の単セル (10cm^2) で、燃料をメタノール、酸化剤に過酸化水素水を使用し、Fig. 1 に示したように外部に生成物を排出せず循環および貯蔵させる閉鎖式のシステムとしている。評価装置の環境圧は 1 気圧から 7 気圧までで圧力を調整することが可能で、燃料および酸化剤の温度は 25 度から 50 度まで調節が可能である。

Fig. 3 に I-V 特性試験の結果を示す。図の横軸は電流密度を、左縦軸は電圧を、右縦軸は出力密度を表している。上記で理論的な出力は $1.21 [\text{V}]$ であるのに対して、この結果では外圧 1 気圧の状態でも OCV は、 0.6V と半減している。出力密度は電流密度 1.8A 付近で 0.43W の極大となる。実験条件として、セル温度は 30 度程度で一定としていた。

Fig. 4 に環境圧を 1 気圧から 7 気圧まで変化させた際の I-V 特性試験の結果を示す。加圧用としては窒素ガスを使用した。セル温度は 30 度程度で一定としていた。システム全体を加圧した状態でも良好に作動し発電することが可能であることがわかった。またわずかに約 1% ではあるが外圧 1 気圧時よりも出力密度が上昇している。

Fig. 5 にセル温度を 60 度にした場合の I-V 特性試験結果を示す。1 気圧の状態での OCV は、 0.65V と上昇している。出力密度も 200mA/cm^2 付近で 50mW/cm^2 と上昇していることがわかる。またシステムを加圧することでさらに発電量が増えることがわかる。ここまでの結果では、外圧 7 気圧程度の影響よりも

温度依存の方が大きいことがわかった。実験を通して、メタノールと過酸化水素水は循環ポンプにより常時循環し、未反応液および生成物はそれぞれの容器に戻ったのち、発電に再利用される。この際、今回のシステムでは、上記の反応式によるとアノードでは生成物として二酸化炭素が循環によりメタノールに混合してしまう。このことにより、メタノール濃度は低くなるため、発電時間に応じて発電量が少なくなってしまう。またこれを循環するため二酸化炭素により反応膜が被毒してしまい膜の劣化の促進要素となりこれも発電量低下になる課題を得た。さらにカソードでは生成水と酸素が循環されるが、この水により過酸化水素水が希釈され発電量の低下に寄与してしまう課題も得た。このことより、液体燃料電池システムに対して閉鎖式循環型は効率よく効果的な発電に適していないことがわかった。温度特性試験より発電はやはり温度依存があるが、本研究で提案する均圧型燃料電池システムでは、海水の圧力に曝せる方法を模索しているが、この際には環境温度の影響も大きく受けてしまう。深海では海水温が最低 -1 度になるため、発電効率を高くするための保温方法も検討課題となることがわかった。

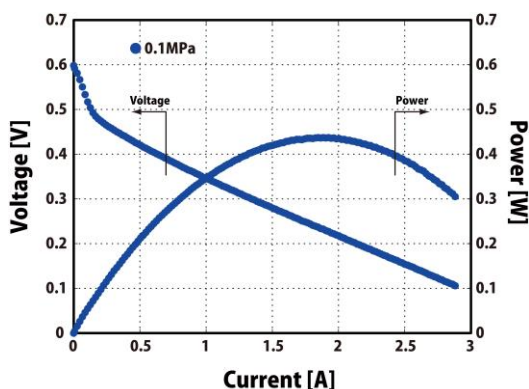


Fig.3 I-V curve at 0.1MPa

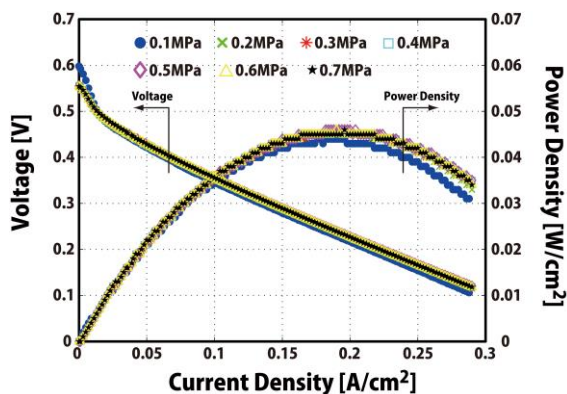


Fig.4 I-V Curves in density at 0.1 -0.7 MPa

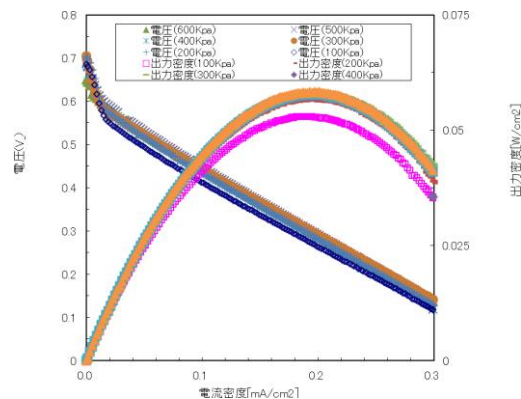


Fig.5 I-V Curves at 60°C

5. 主な発表論文等

[学会発表] (計 4 件)

- ① Tadahiro Hyakudome: “Performance test of Fuel Cell Unit for Liquid Fuel Cell System to Expose Deep Underwater”, Fuel Cell Seminar, 17 Nov. 2015, Los Angeles (USA)
- ② Tadahiro Hyakudome: “Research and Development of Liquid Fuel Cell System to Expose Deep Underwater”, Fuel Cell Seminar, 13 Nov. 2014, Los Angeles (USA)
- ③ 百留忠洋: “深海用液体燃料電池システムの研究開発”, 第 21 回燃料電池シンポジウム, 2014 年 5 月 30 日、タワーホール船堀 (東京都江戸川区)
- ④ Tadahiro Hyakudome: “Research and Development of Closed Cycle Liquid Fuel Cell System to Expose Deep Underwater”, Fuel Cell Seminar, 23 Oct. 2013, Columbus, Ohio (USA)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

百留 忠洋 (HYAKUDOME, Tadahiro)
 国立研究開発法人海洋研究開発機構・海洋工学センター・
 グループリーダー代理
 研究者番号: 90359133